

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265638

(P2002-265638A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 2 H 0 4 9
B 2 9 C 41/28	Z A B	B 2 9 C 41/28	Z A B 4 F 0 7 1
41/32		41/32	4 F 2 0 5
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-71517(P2001-71517)

(22)出願日 平成13年3月14日(2001.3.14)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 梶木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロースアシレートフイルム

(57)【要約】

【課題】 有機溶媒に高濃度で溶解し、面状に優れたセルロースアシレートフイルムを得る。

【解決手段】 セルロースの水酸基が酢酸基(SA)と炭素数3~22のアシル基(SB)で置換されたセルロースアシレートにおいて、SAとSBの置換度の総和が2.60~3であり、SBの置換度は0.1~0.8であり、かつSBの26%以上は6位水酸基の置換基として存在するセルロースアシレートを用いて作製されたことを特徴とするセルロースアシレートフイルム、によって達成された。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルロースの水酸基がアセチル基（S A）と炭素原子数3～22のアシル基（S B）とで置換されており、S AとS Bの置換度の総和が2.60～3.00であり、S Bの置換度は0.10～0.80であり、そして、S Bの26%以上が6位水酸基の置換基として存在するセルロースアシレートからなるセルロースアシレートフィルム。

【請求項2】 セルロースアシレートの6位のS AとS Bの置換度の総和が、0.8以上である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項3】 S AとS Bとで置換されたセルロースアシレートにおいて、S AとS Bの置換度の総和が2.80～2.95であり、S Bの置換度は0.10～0.80であり、かつS Bの30%以上は6位水酸基の置換基として存在し、そして、6位のS AとS Bの置換度の総和が、0.85以上である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項4】 S Bが、プロピオニル、ブチリル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、イソブタノイル、*t*-ブタノイル、シクロヘキサノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフトイルまたはシンナモイルである請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項5】 セルロースアシレートの粘度平均重合度が250～400であり、かつガラス転移温度が80～200℃である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項6】 セルロースアシレートが有機溶媒に溶解しているセルロースアシレート溶液からソルベントキャスト法により形成された請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項7】 有機溶媒が、炭素原子数3～12のエーテル、炭素原子数3～12のケトンおよび炭素原子数3～12のエステルからなる群より選ばれる非塩素系有機溶媒である請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項8】 炭素原子数3～12のエーテルが、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールから選られ、炭素原子数3～12のケトンが、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンから選られ、そして、炭素原子数3～12のエステルが、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテートおよびペンチルアセテートか

2

ら選ばれる請求項7に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項9】 有機溶媒が、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソランおよびジオキサンからなる群より選られ、第2の溶媒が、炭素原子数4～7のケトンおよびアセト酢酸エステルからなる群より選られ、第3の溶媒が、炭素原子数1～10のアルコールおよび炭化水素からなる群より選られる請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項10】 第1の溶媒が20～90質量%、第2の溶媒が5～60質量%、第3の溶媒が5～30質量%の比率で含まれる請求項9に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項11】 有機溶媒が、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒と第2の溶媒とが、酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソランおよびジオキサンからなる群より選られ、第3の溶媒が、炭素原子数1～10のアルコールおよび炭化水素からなる群より選ばれる請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項12】 第1の溶媒が20～90質量%、第2の溶媒が5～60質量%、第3の溶媒が5～30質量%の比率で含まれる請求項11に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項13】 可塑剤、劣化防止剤、紫外線防止剤、微粒子マツト剤、離型剤または帯電防止剤を含む請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項14】 セルロースアシレート溶液が、セルロースアシレートと有機溶媒との混合物を-10～40℃で膨潤する工程、そして、膨潤混合物を0～57℃に加熱して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程で調製された請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項15】 セルロースアシレート溶液が、セルロースアシレートと有機溶媒との混合物を-10～55℃で膨潤する工程、膨潤混合物を-100～-10℃に冷却する工程、そして、冷却した混合物を0～57℃に加熱して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程で調製された請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項16】 セルロースアシレート溶液が、セルロースアシレートと有機溶媒との混合物を-10～55℃で膨潤する工程、膨潤混合物を0.2～3.0Mpaで60～240℃に高圧高温で加熱する工程、そして、加熱した混合物を0～57℃に冷却して有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解する工程で調製された請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項17】 セルロースアシレートと有機溶媒とを混合する際に、セルロースアシレートの90質量%以上

50

(3)

3

が0.1～5mmの粒子を使用され、得られたセルロースアシレート溶液をろ過する請求項14乃至16のいずれか一項に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項18】セルロースアシレート溶液を支持体上に流延する工程、剥ぎ取る工程、および溶媒を蒸発させてフィルムを形成する乾燥工程、さらに乾燥したフィルムを巻き取る工程により形成された請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項19】同時に2層以上のセルロースアシレート溶液を積層共流延するか、あるいは離れた位置で逐次積層共流延することにより形成された請求項6に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項20】厚さが10～200 $\mu$ mであり、その厚さのバラツキが±3%以内である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項21】帯電防止層、硬化樹脂層、反射防止層、易接着層、防眩層および光学補償層からなる群より選ばれる機能層の支持体である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【請求項22】偏光板保護膜である請求項1に記載のセルロースアシレートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セルロースアシレートフィルム、その製造方法および偏光板保護膜に関する。

【0002】

【従来の技術】セルロースアシレートフィルム、特に2位、3位および6位のアセチル置換度の合計が2.6以上であるセルロースアセテート（一般にセルローストリアセテートに分類されるもの）は、その強靱性と難燃性から様々な分野で使用されている。セルロースアシレートフィルムは、代表的な写真感光材料の支持体である。また、セルロースアシレートフィルムは、その光学的等方性から、近年市場の拡大している液晶表示装置にも用いられている。液晶表示装置における具体的な用途としては、偏光板保護膜およびカラーフィルターが代表的である。写真材料の支持体や光学材料としての用途においては、フィルムの光学的性質や物性に関する要求が厳しい。具体的には、光学的等方性、透明性、機械的強度、耐久性や寸度安定性に関して、非常に優れた値が要求されている。特に偏光板保護膜の用途では、厚み方向のレターデーション値が低い値であることが要求される。

【0003】セルロースアシレートは古くから利用されている材料であるから、従来から多くのセルロースアシレートフィルムの改良手段が提案されている。例えば、ポリマーおよび金属酸化物微粒子（滑り剤粒子）をフィルムに添加して、フィルムの耐傷性を改善する方法が知られている。また、特開昭61-127740号公報には、N-メチルピロリドンを溶媒として使用して製造し

4

たセルローストリアセテートフィルムが記載されている。さらに、特開平2-69532号公報には、ポリオールを添加剤として含むセルローストリアセテートフィルムが記載されている。これらの公報に記載のフィルムでは、光学的性質や物性についての改良が認められる。しかし、これらの従来の改良手段を採用しても、最近の光学的性質や物性に関する厳しい要求に不充分であった。従来の方法の範疇でのセルロースアシレートフィルムの改良は、ほぼ限界に達しているとも言える。

10 【0004】セルロースアシレートフィルムは、一般にソルベントキャスト法により製造される。ソルベントキャスト法は、セルロースアシレートを溶媒中に溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成するものである。最近では、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物を冷却し、さらに加温することによって、有機溶媒中にセルロースアシレートを溶解してセルロースアシレート溶液を調製する方法が提案されている（特開平9-95544号、同9-95557号および同9-95538号の各公報記載）。また、特開平11-310640号および特開平11-322947号の各公報には、10～5000kgf/cm<sup>2</sup>で高温で加圧溶解する方法が開示されている。これらの冷却工程と加温工程を有する方法（以下、冷却溶解法と称する）、あるいは高温高压溶解方法によると、従来の方法では溶解することができなかったセルロースアシレートと有機溶媒の組み合わせであっても、溶液を調製することができるが開示されている。

30 【0005】これらの方法により、確かにセルロースアシレートの溶解に際して溶解性は向上した。しかしながら、ソルベントキャスト法によるセルロースアシレートフィルムの製造では、セルロースアシレート溶液の安定性が特に重要である。溶液の移送時に、配管中で未溶解物が発生したり、製造装置の保守管理のための停止期間中に凝固が起きることは避けなければならない。また、セルロースアシレートフィルムを光学材料に使用する場合は、厚み方向のレターデーション値をコントロールすることが必要であり特に低い値とすることが望まれている。冷却溶解法により得られたセルロースアシレート溶液には、安定性が低いことがありその製造安定性に問題が見られた。また、冷却溶解法で製造したセルロースアシレートフィルムには、厚み方向のレターデーション値に再現性が低いとの問題もあった。この改良として、特開平11-5851号公報において酢化度が極めて溶解性の低いセルローストリアセテートフィルムを得るために、2位、3位および6位のアセチル置換度の合計が2.67以上であり、2位及び3位のアセチル置換度の合計が1.97以下であるセルロースアセテートにより達成できることが記載されている。また、特開2000-53784号公報には非塩素溶液を支持体上に流延・乾燥したセルロースエステルで、アセチル置換度(SA)

50

(4)

5

と炭素数3～4のアシル基の置換度(SB)とが、

(1)  $2.6 \leq SA + SB \leq 3$ 、(2)  $1.4 \leq SA \leq 2.5$ 、(3)  $0.5 \leq SB \leq 1.2$ の関係を有し、100ppm以下のアルカリ土類金属を含有するセルロースエステルについての記述がなされている。しかしながら、これらの方法によりセルロースエステルを高濃度でかつ長時間安定な溶液を検討したが、保存中でゲル状物が検出されたり、得られたセルロースエステルフィルムの面状が不十分であった。さらに又、これらの方法では作製されたセルロースアシレートフィルムを高湿高湿条件下に置かれた場合に、吸水性が高くて寸度安定性やセルロースアシレートの分解による膜強度の低下が見られ、過酷な光学用途への適用に際して実用上で問題であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は高濃度のセルロースアシレート溶液を作製することを目的とする。さらに得られたセルロースアシレートフィルムの面状が優れたことを特徴とする。さらに、高置換のセルロースアシレートフィルムを非塩素系有機溶媒系で作製することにより、環境に優しいセルロースアシレートフィルムを提供するものである。さらに本発明の目的は、光学材料特に液晶表示装置の用途に適したセルロースアシレートフィルムを提供することでもある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、セルロースの水酸基がアセチル基(SA)と炭素原子数3～2のアシル基(SB)とで置換されており、SAとSBの置換度の総和が2.60～3.00であり、SBの置換度は0.10～0.80であり、そして、SBの26%以上が6位水酸基の置換基として存在するセルロースアシレートからなるセルロースアシレートフィルムによって達成された。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いるセルロースアシレートは、セルロースの水酸基が酢酸基(SA)と炭素数3～2のアシル基(SB)で置換されたセルロースアシレートであり、SA+SBの置換度の総和が2.60～3であり、SBの置換度は0.1～0.8であり、かつSBの26%以上は6位水酸基の置換基として存在する。セルロースを構成するβ-1,4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(100%のエステル化は置換度1)を意味する。水酸基のSAとSBの置換度の総和は、より好ましくは2.7～2.96であり、特に好ましくは2.80～2.95である。また、SBの置換度は0.1～

6

0.8であり、より好ましくは0.1～0.6であり、特に0.15～0.6である。さらにSBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基である。また更に好ましい態様は、セルロースアシレートの6位のSAとSBの置換度の総和が0.8以上であり、さらには0.85であり特に0.90であるセルロースアシレートフィルムをあげることができる。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性の好ましい溶液が作製でき、特に非塩素系有機溶媒において、良好な溶液の作製が可能となる。

【0009】セルロースアシレートの炭素数3～22のアシル基(SB)としては、脂肪族アシル基でも芳香族アシル基でもよい。セルロースアシレートは、セルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステルまたは芳香族アルキルカルボニルエステルが好ましい。各基は、置換基を有していてもよい。SBの例には、プロピオニル、ブチリル、ケプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、イソブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフトイルおよびシンナモイルが含まれる。プロピオニル、ブチリル、ドデカノイル、オクタデカノイル、t-ブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフトイルおよびシンナモイルが好ましい。

【0010】セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180～190頁(共立出版、1968年)に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物-酢酸-硫酸触媒による液相酢化法である。具体的には、綿花リンタや木材パルプ等のセルロース原料を適当量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。アシル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50～90℃に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースア

(5)

7

シレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入（あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入）してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化処理によりセルロースアシレートを得る。

【0011】セルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記の定義を有するセルロースアシレートからなることが好ましい。「実質的に」とは、ポリマー成分の90質量%以上（好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは98質量%以上、最も好ましくは99質量%以上）を意味する。フィルムの製造の原料としては、セルロースアシレート粒子を使用することが好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5乃至5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1乃至4mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

【0012】セルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で200〜700であることが好ましく、250〜550がより好ましく、200〜400がさらに好ましく、250〜400がさらにまた好ましく、250〜350が最も好ましい。粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105〜120頁、1962年）により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。粘度平均重合度は、オストワルド粘度計にて測定したセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から、下記の式により求める。

$$(1) DP = [\eta] / K_m$$

式中、 $[\eta]$ はセルロースアシレートの固有粘度であり、 $K_m$ は定数 $6 \times 10^{-4}$ である。粘度平均重合度(DP)が290以上である場合、粘度平均重合度と落球式粘度法による濃厚溶液粘度( $\eta$ )とが下記式(2)の関係を満足することが好ましい。

$$(2) 2.814 \times \ln(DP) - 11.753 \leq \ln(\eta) \leq 6.29 \times \ln(DP) - 31.469$$

式中、DPは290以上の粘度平均重合度の値であり、 $\eta$ は落球式粘度法における標線間の通過時間(秒)である。上記式(2)は、粘度平均重合度と濃厚溶液粘度をプロットし、その結果から算出したものである。

【0013】また、セルロースアシレートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる $M_w/M_n$  ( $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な $M_w/M_n$ の値としては、0.8〜2であることが好ましく、1〜1.8であることがさらに好ましく、1.1〜1.7であること

8

が最も好ましい。さらに低分子成分が少ないセルロースアシレートは、粘度平均重合度(DP)と濃厚溶液粘度( $\eta$ )の関係、 $M_w/M_n$ の分子量分布あるいは結晶化発熱量の範囲が小さくなり均一性を満足することができる。低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。有機溶媒の例としては、ケトン類(例、アセトン)、酢酸エステル類(例、メチルアセテート)およびセロソルブ類(例、メチルセロソルブ)が含まれる。本発明においては、ケトン類、特にアセトンを用いることが好ましい。低分子成分の除去の効率を高めるために、洗浄前にセルロースアシレートの粒子を粉碎あるいは篩にかけることで、粒子サイズを調節することが好ましい。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量に対して5乃至25質量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい(分子量分布の均一な)セルロースアシレートを合成することができる。

【0014】セルロースアシレートは、水溶液中での酸解離指数 $pK_a$ が1.93〜4.50である少なくとも一種の酸、この酸のアルカリ金属塩および前記酸のアルカリ土類金属塩から選択された少なくとも一種を含んでもよい。セルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下の含水率を有するセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2.5〜5質量%が知られている。このセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。セルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤(例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、微粒子、光学特性調整剤など)を加えることができる。またその添加する時期はドープ作製工程において何れでも添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。好ましい可塑剤は、沸点が200以上で25℃で液体であるか、または融点が25〜250℃である固体であることが好ましい。更に好ましくは沸点が250℃以上の25℃で液体であるか、融点が25〜200℃の固体である可塑剤が挙げられる。好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート(TP

(6)

9

P) およびトリクレジルホスフェート (TCP)、クレ  
 ジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホス  
 フェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオ  
 クチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれ  
 る。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルお  
 よびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステ  
 ルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチル  
 フタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DB  
 P)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフ  
 タレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート  
 (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、  
 O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) および  
 O-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB)、ク  
 エン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチ  
 ル、O-アセチルクエン酸トリ (エチルオキシカルボニ  
 ルメチレン) エステルが含まれる。これらの好ましい可  
 塑剤は25℃においてTPP (融点約50℃) 以外は液  
 体であり、沸点も250℃以上である。

【0015】その他のカルボン酸エステルの例には、オ  
 レイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシ  
 ン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれ  
 る。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチ  
 ン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレ  
 ート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリ  
 ルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレ  
 ート、メチルフタリルメチルグリコレート、プロピルフ  
 タリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグ  
 リコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートな  
 どがある。中でもトリフェニルホスフェート、トリクレ  
 ジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、  
 トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチ  
 ルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレ  
 ート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エ  
 チルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリ  
 フェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフ  
 タリルエチルグリコレートが好ましい。これらの可塑剤  
 は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添  
 加量はセルロースアシレートに対して2~30質量%、  
 特に5~20質量%が好ましい。その他、本発明におい  
 てはその光学的異方性を小さくする可塑剤として、特開  
 平11-124445号公報に記載の(ジ)ペンタエリ  
 スリトールエステル類、特開平11-246704号公  
 報に記載のグリセロールエステル類、特開2000-6  
 3560号公報に記載のジグリセロールエステル類、特  
 開平11-92574号公報に記載のクエン酸エステル  
 類、特開平11-90946号公報に記載の置換フェニ  
 ルリン酸エステル類などが好ましく用いられる。

【0016】セルロースアシレートフィルムには、劣化  
 防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁  
 止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) や紫外線防

10

止剤を添加してもよい。これらの劣化防止剤や紫外線防  
 止剤については、特開昭60-235852号、特開平  
 3-199201号、特開平5-1907073号、特  
 開平5-194789号、特開平5-271471号、  
 特開平6-107854号、特開平6-118233  
 号、特開平6-148430号、特開平7-11056  
 号、特開平7-11055号、特開平7-11056  
 号、特開平8-29619号、特開平8-239509  
 号、特開平7-11056号、特開2000-2041  
 73号、5-197073号、特開平5-194789  
 号、特開平6-107854号、特開昭60-2358  
 52号、特開平12-193821号、特開平8-29  
 619号、特開平6-118233号、および特開平6  
 -148430号の各公報に記載がある。これらの添加  
 量は、調製する溶液 (ドープ) の0.01~1質量%で  
 あることが好ましく、0.01~0.08質量%である  
 ことがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満で  
 あると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添  
 加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止  
 剤のブリードアウト (滲み出し) が認められる場合がある。  
 好ましい劣化防止剤は、沸点が200以上で25℃  
 で液体であるか、または融点が25~250℃である固  
 体であることが好ましい。更に好ましくは沸点が250  
 ℃以上の25℃で液体であるか、融点が25~200℃  
 の固体である劣化防止剤が挙げられる。劣化防止剤が液  
 体の場合は、その精製は通常減圧蒸留によって実施され  
 るが高真空ほど好ましく、例えば100Pa以下が好ま  
 しい。また分子蒸留装置などを用いて精製することも特  
 に好ましい。また可塑剤が固体の場合は、溶媒を用いて  
 再結晶させて過、洗浄し乾燥することで実施されるこ  
 とが一般的である。劣化防止剤は例えば特開平5-19  
 4789号公報に記載のpKaが4以上の塩基性化合物  
 などが好ましく挙げられる。例えば、1級、2級、3級  
 のアミンや芳香族系の塩基化合物が好ましい。具体的  
 には、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオ  
 クチルアミン、ドデシルジブチルアミン、オクタデシル  
 ジメチルアミン、トリベンジルアミン、ジエチルアミ  
 ノベンゼンなどを挙げることができるが、詳細は該特許  
 の一般式(1)及び(2)に記載される化合物A-1~  
 A-73、B-1~B-67を利用できる。特に好まし  
 い劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトル  
 エン (BHT) を挙げることができる。

【0017】セルロースアシレートフィルムには、紫外  
 線吸収剤が好ましく使用される。紫外線吸収剤の具体例  
 としては、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリ  
 アゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベン  
 ゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニ  
 ッケル錯塩系化合物などが挙げられる。ベンゾトリアゾ  
 ール系紫外線吸収剤の具体例は、2-(2'-ヒドロキ  
 シ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-

(7)

11

(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)、(2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートが挙げられる。特に(2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、(2(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-

12

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどのヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトなどの燐系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースアシレートに対して質量割合で0.01~5質量%が好ましく、0.05~3質量%が更に好ましい。

【0018】また光学異方性をコントロールするためのレターデーション上昇剤が、場合により添加される。これらは、セルロースアシレートフィルム of レターデーションを調整するため、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物をレターデーション上昇剤として使用することが好ましい。また、感材用支持体としては、ライトパイピング防止用の着色剤化合物を添加してもよい。

20 着色剤の含有量は、セルロースアシレートに対する質量割合で10~1000ppmが好ましく、50~500ppmが更に好ましい。この様に着色剤を含有させることにより、セルロースアシレートフィルム of ライトパイピングが減少でき、黄色味を改良することができる。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

30 【0019】また、セルロースアシレート溶液には、必要に応じて更に種々の添加剤を溶液の調製前から調製後のいずれの段階で添加してもよい。添加剤としては、無機微粒子、アルカリ土類金属塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤などである。この特、使用される無機微粒子はキシミ防止剤としての役割や帯電防止などである。その場合金属や金属化合物の硬さは特に限定されないが、モース硬度が好ましくは1~10であり、より好ましくは2~10である。又、有機微粒子も好ましく用いられ例えば架橋ポリスチレン、架橋ポリメチルメタクリレート、架橋トリアジン樹脂などを挙げることができる。特に本発明においては、作製されたセル  
40 ロースアシレートフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり搬送性が悪化することを防止するために、微粒子を添加することが一般に行われる。これらのマッ  
50 ト剤の好ましい具体例は、無機化合物としては、ケイ素を含む化合物、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化スズ・アンチモン、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくはケ

(8)

13

イ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムである。例えば、アエロジルR972、R974、R812、200、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）等の商品名で市販されているものが使用できる。

【0020】有機化合物としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。シリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、トスパール105、トスパール108、トスパール120、トスパール145、トスパール3120及びトスパール240（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。これらの微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から、好ましくは、0.001~20 $\mu$ mであり、より好ましくは0.001~10 $\mu$ mであり更に好ましくは、0.002~1 $\mu$ mであり、特に好ましくは、0.005~0.5 $\mu$ mである。微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡で粒子を平均粒径で求められる。微粒子の見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

【0021】さらに本発明では、剥離時の荷重を小さくするために剥離剤を添加することが好ましい。それらは、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。これらは、例えば特開昭61-243837号および特開2000-99847号の各公報などに記載されている。以下に、好ましい剥離剤の具体例を記載するがこれらに限定されるものではない。

RZ-1 :  $C_8H_{17}O-P(=O)-(OH)_2$   
 RZ-2 :  $C_{12}H_{25}O-P(=O)(OK)_2$   
 RZ-3 :  $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$   
 RZ-4 :  $C_{15}H_{31}(OCH_2CH_2)_5O-P(=O)(OK)_2$   
 RZ-5 :  $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OH$   
 RZ-6 :  $\{C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_8O\}_2-P(=O)-ONH_4$   
 RZ-7 :  $(t-C_4H_9)_3-C_6H_2-OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$   
 RZ-8 :  $(iso-C_9H_{19}-C_6H_4-O-(C$

14

$H_2CH_2O)_5-P(=O)-(OK)(OH)$   
 RZ-9 :  $C_{12}H_{25}SO_3Na$   
 RZ-10 :  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$   
 RZ-11 :  $C_{17}H_{33}COOH$   
 RZ-12 :  $C_{17}H_{33}COOH \cdot N(CH_2CH_2OH)_3$   
 RZ-13 :  $iso-C_8H_{17}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_2SO_3Na$   
 RZ-14 :  $(iso-C_9H_{19})_2-C_6H_3-O-(CH_2CH_2O)_3-(CH_2)_4SO_3Na$   
 RZ-15 : トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム  
 RZ-16 : トリー-*t*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム  
 RZ-17 :  $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$   
 RZ-18 :  $C_{12}H_{25}-C_6H_4SO_3 \cdot NH_4$   
 【0022】その使用量は、溶液の0.002~2質量%であるが、より好ましくは0.005~1質量%であり、さらに好ましくは0.01~0.5質量%である。さらに、特開平10-316701号公報に記載の、酸解離指数pKa1.93~4.50〔好ましくは2.0~4.4、さらに好ましくは2.2~4.3（例えば、2.5~4.0）、特に2.6~4.3（例えば、2.6~4.0）程度〕の酸またはその塩が剥離剤として好ましい。前記無機酸としては、例えば、HClO<sub>2</sub>（2.31）、HOCN（3.48）、モリブデン酸（ $H_2MoO_4$ , 3.62）、 $HNO_2$ （3.15）、リン酸（ $H_3PO_4$ , 2.15）、トリポリリン酸（ $H_5P_3O_{10}$ , 2.0）、バナジン酸（ $H_3VO_4$ , 3.78）などが例示できる。有機酸としては、例えば、脂肪族モノカルボン酸としてギ酸（3.55）、オキサロ酢酸（2.27）、シアノ酢酸（2.47）、フェニル酢酸（4.10）、フェノキシ酢酸（2.99）、フルオロ酢酸（2.59）、クロロ酢酸（2.68）、ブロモ酢酸（2.72）、ヨード酢酸（2.98）、メルカプト酢酸（3.43）、ビニル酢酸（4.12）などの置換基を有する酢酸、クロロプロピオン酸（2.71~3.92）などのハロプロピオン酸、4-アミノ酪酸（4.03）、アクリル酸（4.26）などを挙げるることができる。また、脂肪族多価カルボン酸としてはマロン酸（2.65）、コハク酸（4.00）、グルタル酸（4.13）、アジピン酸（4.26）、ピメリン酸（4.31）、アゼライン酸（4.39）、フマル酸（2.85）などであり、オキシカルボン酸としてのグリコール酸（3.63）、乳酸（3.66）、リンゴ酸（3.24）、酒石酸（2.82~2.99）、クエン酸（2.87）なども挙げられる。さらにアルデヒド酸又はケトン酸としてのグリオキシル酸（3.18）、ピルビン酸（2.26）、レブリン酸（4.44）など、



(9)

15

芳香族モノカルボン酸であるアニリンスルホン酸 (3. 74-3. 23), 安息香酸 (4. 20), アミノ安息香酸 (2. 02-3. 12), クロロ安息香酸 (2. 92-3. 99), シアノ安息香酸 (3. 60-3. 55), ニトロ安息香酸 (2. 17-3. 45), ヒドロキシ安息香酸 (4. 08-4. 58), アニス酸 (4. 09-4. 48), フルオロ安息香酸 (3. 27-4. 14), クロロ安息香酸, ブロモ安息香酸 (2. 85-4. 00), ヨード安息香酸 (2. 86-4. 00) などの置換基を有する安息香酸, サリチル酸 (2. 81), ナフトエ酸 (3. 70-4. 16), ケイ皮酸 (3. 88), マンデル酸 (3. 19) なども挙げられる。また、芳香族多価カルボン酸であるフタル酸 (2. 75), イソフタル酸 (3. 50), テレフタル酸 (3. 54) など、複素環式モノカルボン酸のニコチン酸 (2. 05), 2-フランカルボン酸 (2. 97) など, 複素環式多価カルボン酸 [2, 6-ピリジンジカルボン酸 (2. 09) など] も挙げられる。さらに有機酸としては、アミノ酸類もよく例えば、アミノ酸としてのアスパラギン (2. 14), アスパラギン酸 (1. 93) を挙げるができる。更にオキシカルボン酸であるグリコール酸, 乳酸, リンゴ酸, 酒石酸, クエン酸などのC1-6 オキシカルボン酸が好ましい。これらの酸は非水溶性や水溶性のいずれであってもよい。前述の酸は遊離酸として用いてもよく、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重金属として用いてもよい。前記酸およびその金属塩の総含有量は、剥離性、透明性、製膜性などを損なわない範囲、例えば、セルロースアシレート 1g 当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-5}$ モル (例えば、 $5 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ モル)、さらに好ましくは  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル (例えば、 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ モル) 程度の範囲から選択でき、通常、 $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-6}$ モル (例えば、 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ モル) 程度である。剥離剤を含有することで、剥離時の剥離荷重を著しく小さくすることができ、これにより面状が著しく改良された。

【0023】セルロースアシレートの溶液を作製するに際して有機溶媒を用いる。セルロースアシレートが溶解し流延、製膜できる範囲において、有機溶媒は特に限定されない。これらは、塩素系有機溶媒でもよく非塩素系有機溶媒でも問題ない。例えば、塩素系有機溶媒としてはメチレンクロライド、クロロホルムなどを挙げることができ、特にメチレンクロライドが好ましい。しかしながら、これらの塩素系有機溶媒はその環境安全性で近年懸念されており、非塩素系有機溶媒の適用が好ましく、以下に本発明で好ましく用いられるそれらの溶媒を詳細に記載する。すなわち、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましく、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液

16

(ドープ) を用いてフィルムは製造される。主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテルから選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよび、エーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基 (すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ) のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。炭素原子数が3~12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ベンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびベンチルアセテートが挙げられる。炭素原子数が3~12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが挙げられる。炭素原子数が3~12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが挙げられる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが挙げられる。

【0024】ここでセルロースアシレートのこれらの主溶媒は、溶解度パラメーターで好ましい範囲を示すことができる。すなわちセルロースアシレートは、その溶解度パラメーターは1.7~2.2で示される。溶解度パラメータについて記載された書籍は多数あるが、例えば J. Brandrup, E. H. の Polymer Handbook (fourth edition), VII/671~VII/714 に詳細に記載されている。それらの中でも、セルロースアシレートに有効的に使用できる有機溶媒は、 $1.9 \sim 2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  の溶解度パラメーターを有することが好ましい。溶解度パラメーターが  $1.9 \sim 2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  である有機溶媒の例としては、メチルエチルケトン (1.9)、シクロヘキサノン (2.0.3)、シクロペンタノン (2.0.9)、酢酸メチル (1.9.6)、2-ブトキシエタノール (1.9.4)、塩化メチレン (2.0.3)、ジオキサン (1.9.6)、1, 3-ジオキソラン (1.9.8)、アセトン (2.0.3)、ギ酸エチル (1.9.2)、アセト酢酸メチル (約2.0) およびテトラヒドロフラン (1.9.4) などを挙げることができる。この中でも酢酸メチル、アセトン、アセト酢酸メチル、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、塩化メチレンなどが最も好ましい。これらについては、特開平9-95538号公報に記載されている。更に又特開昭61-124470号公報に記載の N-メチルピロリドン、特開平11-60807号公報

(10)

17

に記載のフルオロアルコール、特開平112-63534号公報に記載の1, 3-ジメチル 2-イミダゾリジノンなども利用される。

【0025】以上のセルロースアシレートに用いられる溶媒については、前述のいろいろな観点から選定されるが、好ましくは以下のとおりである。すなわち、セルロースアシレートの好ましい溶媒は、互いに異なる3種類以上の混合溶媒であって、第1の溶媒が酢酸メチル、酢酸エチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、アセトン、ジオキソラン、ジオキサンから選ばれる少なくとも一種あるいは或いはそれらの混合液であり、第2の溶媒が炭素原子数が4~7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第3の溶媒として炭素数が1~10のアルコールまたは炭化水素から選ばれ、より好ましくは炭素数1~8のアルコールである。なお第1の溶媒が、2種以上の溶媒の混合液である場合は、第2の溶媒がなくてもよい。第1の溶媒は、さらに好ましくは酢酸メチル、アセトン、蟻酸メチル、蟻酸エチルあるいはこれらの混合物であり、第2の溶媒は、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルが好ましく、これらの混合液であってもよい。

【0026】第3の溶媒であるアルコールの好ましくは、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよく、その中でも飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級~第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。なおアルコールとしては、フッ素系アルコールも用いられる。例えば、2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールなども挙げられる。さらに炭化水素は、直鎖であっても分岐を有していても環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンが含まれる。これらの第3の溶媒であるアルコールおよび炭化水素は単独でもよいし2種類以上の混合物でもよく特に限定されない。第3の溶媒としては、好ましい具体的化合物は、アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、およびシクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘキサンを挙げることができ、特にメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールである。

【0027】以上の3種類の混合溶媒は、第1の溶媒が20~90質量%、第2の溶媒が5~60質量%さらに

18

第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~86質量%であり、第2の溶媒が10~50質量%、さらに第3のアルコールが7~25質量%含まれることが好ましい。また特に第1の溶媒が30~80質量%であり、第2の溶媒が10~50質量%、第3の溶媒がアルコールであり10~20質量%含まれることが好ましい。なお、第1の溶媒が混合液で第2の溶媒を用いない場合は、第1の溶媒が20~90質量%、第3の溶媒が5~30質量%の比率で含まれることが好ましく、さらに第1の溶媒が30~86質量%であり、さらに第3の溶媒が7~25質量%含まれることが好ましい。好ましいこれらの溶媒の組み合わせについての具体例は、以下のものを挙げることができる。酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール(75/10/5/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール(75/10/5/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/シクロヘキサン(75/10/5/5/5、質量部)、酢酸メチル/メチルエチルケトン/メタノール/エタノール(80/10/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/メチルエチルケトン/エタノール(75/10/10/5、質量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール(80/10/5/5、質量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール(80/10/5/5、質量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/アセトン/メタノール/エタノール(60/15/15/5/5、質量部)、酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/ヘキサン(70/20/5/5、質量部)、酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5、質量部)、酢酸メチル/1, 3ジオキソラン/メタノール/エタノール(70/20/5/5、質量部)、酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/エタノール(60/20/10/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール/シクロヘキサン(65/10/10/5/5/5、質量部)、ギ酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(50/20/20/5/5、質量部)、ギ酸メチル/アセトン/酢酸エチル/エタノール/ブタノール/ヘキサン(65/10/10/5/5/5、質量部)、アセトン/アセト酢酸メチル/メタノール/エタノール(65/20/10/5、質量部)、アセトン/シクロペンタノン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5、質量部)、アセトン/1, 3ジオキソラン/エタノール/ブタノール(65/20/10/5、質量部)、1, 3ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/ブタノール(55/20/10/5/5/5、質量部)アセトン/塩化メチレン/メタノール(85/5/

(11)

19

5、質量部)、酢酸メチル/塩化メチレン/メタノール/エタノール(70/10/15/5、質量部)、1、3-ジオキソラン/塩化メチレン/メタノール/ブタノール(70/15/10/5、質量部)、1、4-ジオキサン/塩化メチレン/アセトン/メタノール/ブタノール(70/5/15/5/5、質量部)、シクロヘキサノン/塩化メチレン/アセトン/メタノール/エタノール/プロパノール(60/10/15/5/5/5、質量部)などをあげることができ、これらの中でも特に酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール(75/15/5/5、質量部)、酢酸メチル/アセトン/メタノール/エタノール/ブタノール(75/10/5/5/5、質量部)、酢酸メチル/シクロペンタノン/メタノール/エタノール(80/10/5/5、質量部)、アセトン/アセト酢酸メチル/エタノール/イソプロパノール(65/15/10/5/5、質量部)が好ましい組み合わせである。

【0028】セルロースアシレート溶液(ドープ)の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。これらに関しては、例えば特開平5-163301号、特開昭61-106628号、特開昭58-127737号、特開平9-95544号、特開平10-95854号、特開平10-45950号、特開2000-53784号、特開平11-322946号、特開平11-322947号、特開平2-276830号、特開2000-273239号、特開平11-71463号、特開平04-259511号、特開2000-273184号、特開平11-323017号、および特開平11-302388号の各公報などに、セルロースアシレート溶液の調製法が記載されている。以上記載したこれらのセルロースアシレートの有機溶媒への溶解方法は、本発明の範囲であればこれらの技術を適用できるものである。以下に、本発明で実施されるセルロースアシレートの非塩素系有機溶媒への溶解について、具体的にさらに詳細に記載する。

【0029】室温溶解の場合は、温度0~55℃でセルロースアシレートを溶媒や添加剤と混合し、溶解釜などの中で攪拌・混合して溶解される。溶解に関しては、セルロースアシレート粉体を溶媒で十分均一に浸すことが重要であり、所謂ママコ(溶媒が全く行き渡らないセルロースアシレート粉末部)を発生させないことが必須である。そのため、攪拌容器の中に溶媒を予め添加しておき、その後に、溶解容器を減圧にしてセルロースアシレートを添加することが好ましい場合もある。また、逆に攪拌容器の中にセルロースアシレートを予め添加しておき、その後に、溶解容器を減圧にして溶媒を添加することが好ましい場合もある。また、セルロースアシレートを予めアルコールなどの貧溶媒に湿らせておき、しかる後に炭素数3~12のエーテル、ケトンあるいはエス

20

テル溶媒を添加することも、好ましい溶液の作製方法である。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒(例えばアルコールなどのゲル化溶媒など)を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。なお、攪拌に当たってはセルロースアシレートと溶媒を混合した後、そのまま静置して十分にセルロースアシレートを溶媒で膨潤させて、続いて攪拌して均一な溶媒としてもよい。セルロースアシレートの量は、この混合物中に5~40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。

【0030】又本発明で好ましく用いられるセルロースアシレート溶液(ドープ)の調製は、冷却溶解法に従い実施され以下に説明する。まず室温近辺の温度(-10~55℃)で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒(例えばアルコールなどのゲル化溶媒など)を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレートの量は、この混合物中に5~40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10~30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。次に、混合物は-100~-10℃(好ましくは-100~-30℃、さらに好ましくは-100~-50℃、最も好ましくは-90~-60℃)に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75℃)や機械的に冷却したフロン溶液冷媒で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、特に限定されないがバッチ式での冷却の場合は、冷却に伴いセルロースアシレート溶液の粘度が上がり、冷却効率が劣るために所定の冷却温度に達するために効率よい溶解釜とすることが必要である。

【0031】また、セルロースアシレート溶液は膨潤させたあと、所定の冷却温度にした冷却装置を短時間移送することで達成できる。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/secが理論的な上限であり、1000℃/secが技術的な上限であり、そして100℃/secが実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差について、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。さらに、これを0~200℃(好ましくは0~150℃、さらに好ましくは0~12

(12)

21

0℃、最も好ましくは0～50℃)に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。この時、圧力を0.3～30MPaになることが挙げられるが、特に問題ない。その場合は、極力短時間で実施することが好ましく、0.5～60分以内が好ましく、特に0.5～2分の短時間の加熱が推奨される。なお、溶解が不十分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。冷却溶解方法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。以上の冷却溶解方法については、特開平9-95544号、特開平10-95854号および特開平10-95854号の各公報に詳細に記載されている。

【0032】セルロースアシレート溶液（ドープ）の調製で好ましく実施される高温溶解法について以下に説明する。まず室温近辺の温度（-10～55℃）で有機溶媒中にセルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレート溶液は、各種溶媒を含有する混合有機溶媒中にセルロースアシレートを添加し予め膨潤させることが好ましい。その場合、-10～55℃でいずれかの溶媒中に、セルロースアシレートを攪拌しながら徐々に添加してもよいし、場合により特定の溶媒で予め膨潤させその後に他の併用溶媒を加えて混合し均一の膨潤液としてもよく、更には2種以上の溶媒で膨潤させしめる後に残りの溶媒を加えても良く、特に限定されるものではない。次に有機溶媒混合液は、0.2MPa～30MPaの加圧下で60～240℃に加熱される（好ましくは80～220℃、更に好ましくは100～200℃、最も好ましくは100～190℃）。加熱は、例えば高压蒸気でもよく電気熱源でもよい。高压のためには耐圧容器あるいは耐圧ラインを必要とするが、鉄やステンレス製あるいは他の金属耐圧容器やラインのいずれでもよく、特に限定されない。更に、これらの高温高压溶液中に二酸化炭素を封入して所謂超臨界溶液としてもよい。その場合、二酸化炭素と溶媒との比率は5/95～70/30が好ましく、更には10/90～60/40が好ましい。

【0033】次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布

22

できないため、使用された溶媒の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10～55℃に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はセルロースアシレート溶液が内蔵されている高压高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。なお、溶解を早めるために加熱と冷却の操作を繰り返してもよい。溶解が十分であるかどうかは、目視により溶液の概観を観察するだけで判断することができる。高压高温溶解方法においては、溶媒の蒸発を避けるために密閉容器を用いる。また、膨潤工程において、加圧や減圧にしたりすることで更に溶解時間を短縮することができる。加圧及び減圧を実施するためには、耐圧性容器あるいはラインが必須である。これらについては、特開平11-322946号および特開平11-322947号の各公報に詳細が記載されている。

【0034】セルロースアシレート溶液の濃度は前述のごとく、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法としては、特に限定するものはないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、USP第2,541,012号、USP第2,858,229号、USP第4,414,341号、USP第4,504,355号各明細書などに記載の方法）等で実施できる。

【0035】溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が0.1～100μmのフィルタが用いられ、さらには絶対濾過精度が0.5～25μmであるフィルタを用いることが好ましく用いられる。フィルタの厚さは、0.1～10mmが好ましく、更には0.2～2mmが好ましい。その場合、ろ過圧力は16kgf/cm<sup>2</sup>以下、より好ましくは12kgf/cm<sup>2</sup>以下、更には10kgf/cm<sup>2</sup>以下、特に好ましくは2kgf/cm<sup>2</sup>以下で濾過することが好ましい。濾材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、濾紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知である材料を好ましく用いることができ、特にセラミックス、金属等が好ましく用いられる。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際に流延可能

(13)

23

な範囲であればよく、通常 $10\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 2000\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に調製されることが好ましく、 $30\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $40\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ が更に好ましい。なお、この時の温度はその流延時の温度であれば特に限定されないが、好ましくは $-5\sim 70^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $-5\sim 55^\circ\text{C}$ である。

【0036】セルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来セルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）から調製されたドーブ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドーブに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドーブをドーブ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギャポンプを通して加圧型ダイに送り、ドーブを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドーブ膜（ウェブとも呼ぶ）を金属支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。ハロゲン化銀写真感光材料や電子ディスプレイ用機能性保護膜に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層、保護層等のフィルムへの表面加工のために、塗布装置が付加されることが多い。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

【0037】まず、調製したセルロースアシレート溶液（ドーブ）は、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製される際に、ドーブはドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドーブは、固形分量が $5\sim 40$ 質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ドーブは、表面温度が $30^\circ\text{C}$ 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられ、特に $-10\sim 20^\circ\text{C}$ の金属支持体温度であることが好ましい。さらに特開2000-301555号、特開2000-301558号、特開平07-032391号、特開平03-193316号、特開平05-086212号、特開昭62-037113号、特開平02-276607号、特開昭55-014201号、特開平02-111511号、および特開平02-208650号の各公報に記載の技術を本発明では応用できる。

【0038】セルロースアシレート溶液を、金属支持体

24

としての平滑なバンド上或いはドラム上に単層液として流延してもよいし、2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延してもよい。複数のセルロースアシレート液を流延する場合、金属支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および特開平11-198285号の各公報などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および特開平6-134933号の各公報に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号公報に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。更に又、特開昭61-94724号および特開昭61-94725号の各公報に記載の外側の溶液が内側の溶液よりも貧溶媒であるアルコール成分を多く含有させることも好ましい態様である。或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により金属支持体に成型したフィルムを剥離し、金属支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号公報に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0039】従来の単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出すことが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であつたりして問題となることが多かった。この解決として、複数のセルロースアシレート液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に金属支持体上に押出すことができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができた。共流延の場合、内側と外側の厚さは特に限定されないが、好ましくは外側が全膜厚の $1\sim 50\%$ であることが好ましく、より好ましくは $2\sim 30$

(14)

25

%の厚さである。ここで、3層以上の共流延の場合は金属支持体に接した層と空気側に接した層のトータル膜厚を外側の厚さと定義する。共流延の場合、前述の可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤等の添加物濃度が異なるセルロースアシレート溶液を共流延して、積層構造のセルロースアシレートフィルムを作製することもできる。例えば、スキン層/コア層/スキン層といった構成のセルロースアシレートフィルムを作ることができる。例えば、マット剤は、スキン層に多く、又はスキン層のみに入れることができる。可塑剤、紫外線吸収剤はスキン層よりもコア層に多く入れることができ、コア層のみに入れてもよい。又、コア層とスキン層で可塑剤、紫外線吸収剤の種類を変更することもでき、例えばスキン層に低揮発性の可塑剤及び/又は紫外線吸収剤を含ませ、コア層に可塑性に優れた可塑剤、或いは紫外線吸収性に優れた紫外線吸収剤を添加することもできる。また、剥離剤を金属支持体側のスキン層のみ含有させることも好ましい態様である。また、冷却ドラム法で金属支持体を冷却して溶液をゲル化させるために、スキン層に貧溶媒であるアルコールをコア層より多く添加することも好ましい。スキン層とコア層の $T_g$ が異なっても良く、スキン層の $T_g$ よりコア層の $T_g$ が低いことが好ましい。又、流延時のセルロースアシレートを含む溶液の粘度もスキン層とコア層で異なっても良く、スキン層の粘度がコア層の粘度よりも小さいことが好ましいが、コア層の粘度がスキン層の粘度より小さくてもよい。

【0040】溶液の流延方法としては、調製されたドープを加圧ダイから金属支持体上に均一に押し出す方法、一旦金属支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプ等があるがいずれも好ましく用いることができる。また、ここで挙げた方法以外にも従来知られているセルローストリアセート溶液を流延製膜する種々の方法で実施でき、用いる溶媒の沸点等の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造するのに使用されるエンドレスに走行する金属支持体としては、表面がクロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスベルト（バンドといってもよい）が用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムの製造に用いられる加圧ダイは、金属支持体の上方に1基或いは2基以上の設置でもよい。好ましくは1基又は2基である。2基以上設置する場合には流延するドープ量をそれぞれのダイに種々な割合にわけてもよく、複数の精密定量ギヤアポンプからそれぞれの割合でダイにドープを送液してもよい。流延に用いられるセルロースアシレート溶液の温度は、

26

-10~55℃が好ましくより好ましくは25~50℃である。その場合、工程のすべてが同一でもよく、あるいは工程の各所で異なってもよい。異なる場合は、流延直前で所望の温度であればよい。

【0041】セルロースアシレートフィルムの製造に係わる金属支持体上におけるドープの乾燥は、一般的には金属支持体（ドラム或いはベルト）の表面側、つまり金属支持体上にあるウェブの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側である裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の金属支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また金属支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1~10℃低い温度に設定することが好ましい。尚、流延ドープを冷却して乾燥することなく剥ぎ取る場合はこの限りではない。

【0042】更には、積極的に幅方向に延伸する方法もあり、例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、特開平4-284211号、特開平4-298310号、および特開平11-48271号の各公報などに記載されている。これは、セルロースアシレートフィルムの面内レターション値を高い値とするためには、製造したフィルムが延伸される。フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。延伸は1~200%の延伸が好ましく、特に1~100%の延伸が好ましい。本発明の出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5から500 $\mu$ mの範囲であり、更に20~300 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に30~150 $\mu$ mの範囲が最も好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、金属支持体速度等を調節すればよい。以上のようにして得られたセルロースアシレートフィルムの幅は0.5~3mが好ましく、より好ましくは0.6~2.5m、さらに好ましくは0.8~2.2mである。長さは1ロールあたり100~10000mで巻き取るのが好ましく、より好ましくは500~7000mであり、さらに好ましくは1000~6000mである。巻き取る際、少なくとも片端にナーリングを付与するのが好ましく、幅は3mm~50mm、より好ましくは5mm~30mm、高さは0.5~500 $\mu$ mであり、より好ましくは1~200 $\mu$ mである。これは片押しであつても両押しであつても良い。

(15)

27

【0043】セルロースアシレートフィルムは、場合により表面処理を行うことによって、セルロースアシレートフィルムと各機能層（例えば、下塗層およびバック層）との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3} \sim 20$  Torr の低圧ガス下でおこる、いわゆる低温プラズマのことである。更にまた、大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルムの表面処理に用いられるプラズマ処理について説明する。具体的には、真空グロー放電、大気圧グロー放電等によるものがあり、その他の方法としてフレイムプラズマ処理等の方法があげられる。これらは、例えば特開平6-123062号、特開平11-293011号、同11-5857号の各公報等に記載された方法を用いることができる。中でも大気圧グロー放電によるものが好ましく用いられる。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらのガスとしては、アルゴン、ネオン等の不活性ガスに、カルボキシル基や水酸基、カルボニル基等の極性官能基をプラスチックフィルムの表面に付与できる反応性ガスを加えたものが励起性気体として用いられる。反応性ガスとしては水素、酸素、窒素の他、水蒸気やアンモニア等のガスの他、低級炭化水素、ケトン等の低沸点の有機化合物等も必要に応じ用いることができるが、取り扱い上は、水素、酸素、二酸化炭素、窒素、水蒸気等のガスが好ましい。水蒸気を用いる場合は、他のガスを水に通しバブリングしたガスを用いることができる。或いは水蒸気を混合してもよい。

【0044】次に紫外線照射法も好ましく用いられ、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、および特公昭45-3828号の各公報に記載の処理方法によって行われるのが好ましい。水銀灯は石英管からなる高圧水銀灯で、紫外線の波長が180～380nmの間であるものが好ましい。紫外線照射の方法については、光源はセルロースアシレートフィルムの表面温度が150℃前後にまで上昇することが支持体性能上問題なければ、主波長が365nmの高圧水銀灯ランプを使用することができる。低温処理が必要とされる場合には主波長が254nmの低圧水銀灯が好ましい。またオゾンレスタイプの高圧水銀ランプ、及び低圧水銀ランプを使用する事も可能である。処理光量に関しては処理光量が多いほどセルロースアシレートフィルムと被接着層との接着力は向上するが、光量の増加に伴い該フィルムが着色し、また脆くなるという問題が発生する。従って、365nmを主波長とする高圧水銀ランプで、照射光量20～10000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) がよく、より好ましくは

28

50～2000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) である。254nmを主波長とする低圧水銀ランプの場合には、照射光量100～10000 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) がよく、より好ましくは300～1500 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) である。

【0045】次にセルロースアシレートフィルムの表面処理としてコロナ放電処理も好ましく用いられ、特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号、および特開昭52-42114号の各公報に記載の処理方法によって行うことができる。コロナ放電処理装置は、Pillar社製ソリッドステートコロナ処理機、LEPEL型表面処理機、VE TAPHON型処理機等を用いることができる。処理は空気中での常圧にて行うことができる。火炎処理について記述すると、用いるガスは天然ガス、液化プロパンガス、都市ガスのいずれでもかまわないが、空気との混合比が重要である。なぜなら、火炎処理による表面処理の効果は活性酸素を含むプラズマによってもたらされると考えられるからであり、火炎の重要な性質であるプラズマの活性（温度）と酸素がどれだけ多くあるかがポイントである。このふたつを決めているのはガス/酸素比であり、過不足なく反応する場合にエネルギー密度が最も高くなりプラズマの活性が高くなる。具体的には、天然ガス/空気の好ましい混合比は容積比で1/6～1/10、好ましくは1/7～1/9である。また、液化プロパンガス/空気の場合は1/14～1/22、好ましくは1/16～1/19、都市ガス/空気の場合は1/2～1/8、好ましくは1/3～1/7である。また、火炎処理量は1～50  $\text{Kcal}/\text{m}^2$ 、より好ましくは3～20  $\text{Kcal}/\text{m}^2$  の範囲で行うとよい。

【0046】また、セルロースアシレートフィルムの表面処理として好ましく用いられるアルカリ鹸化処理を具体的に説明する。セルロースアシレートフィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N～3.0Nであることが好ましく、0.5N～2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。次に一般には水洗され、しかる後に酸性水溶液を通過させた後に、水洗して表面処理したセルロースアシレートフィルムを得る。この時、酸としては塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、蟻酸、クロロ酢酸、シュウ酸などであり、その濃度は0.01N～3.0Nであることが好ましく、0.05N～2.0Nであることがさらに好ましい。本発明のセルロースアシレートフィルムを偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアシレートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。これらの溶液は水のみでもよいが、水



(16)

29

可溶性有機溶剤（メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなど）を混合して用いてもよい。

【0047】フィルムと乳剤層との接着を達成するために、表面活性化処理をしたのち、直接セルロースアシレートフィルム上に機能層を塗布して接着力を得る方法と、一旦何がしかの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで、下塗層（接着層）を設けこの上に機能層を塗布する方法とがある。下塗層の構成としても種々の工夫が行われており、第1層として支持体によく隣接する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として機能層とよく接着する下塗り第2層を塗布する所謂重層法がある。単層法においては、セルロースアシレートフィルムを膨張させ、下塗層素材と界面混合させることによって良好な接着性を達成している場合が多い。本発明に使用する下塗ポリマーとしては、水溶性ポリマー、セルロースアシレート、ラテックスポリマー、水溶性ポリエステルなどが例示される。ポリマーとしては、ゼラチン、ゼラチン誘導体、カゼイン、寒天、アルギン酸ソーダ、でんぷん、ポリビニールアルコール、ポリアクリル酸共重合体、無水マレイン酸共重合体などであり、セルロースアシレートとしてはカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどである。

【0048】本発明のセルロースアシレートフィルムは、その用途として光学用途と写真感光材料に適用される。特に光学用途が液晶表示装置であることが好ましく、液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成であることがさらに好ましい。これらの液晶表示装置としては、TN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、VAおよびHANが好ましく、詳細は後述する。その際に前述の光学用途に本発明の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層（透明ハードコート層）、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。これらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マツト剤、帯電防止層、ハードコート層などが挙げられる。

【0049】まず界面活性剤はその使用目的によって、分散剤、塗布剤、濡れ剤、帯電防止剤などに分類されるが、以下に述べる界面活性剤を適宜使用することで、それらの目的は達成できる。本発明で使用される界面活性剤は、ノニオン性、イオン性（アニオン、カチオン、ベタイン）いずれも使用できる。さらにフッ素系界面活性剤も有機溶媒中での塗布剤や、帯電防止剤として好ましく用いられる。使用される層としてはセルロースアシレート溶液中でもよいし、その他の機能層のいずれでもよい。光学用途で利用される場合は、機能層の例としては

30

下塗り層、中間層、配向制御層、屈折率制御層、保護層、防汚層、粘着層、バック下塗り層、バック層などである。その使用量は目的を達成するために必要な量であれば特に限定されないが、一般には添加する層の質量に対して、0.0001～5質量%が好ましく、更には0.0005～2質量%が好ましい。その場合の塗設量は、 $1\text{m}^2$  当り0.02～1000mgが好ましく、0.05～200mgが好ましい。好ましいノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリグリシジルやソルビタンをノニオン性親水性基とする界面活性剤であり、具体的にはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステルを挙げることができる。

【0050】アニオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩であり、代表的なものとしては脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、 $\alpha$ -スルホン化脂肪酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物などである。カチオン系界面活性剤としてはアミン塩、4級アンモニウム塩、ピリジウム塩などを挙げることができ、第一～第3脂肪アミン塩、第4級アンモニウム塩（テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アルキルイミダゾリウム塩など）を挙げることができる。両性系界面活性剤としてはカルボキシベタイン、スルフォベタインなどであり、N-トリアルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N-トリアルキル-N-スルフォアルキレンアンモニウムベタインなどである。これらの界面活性剤は、界面活性剤の応用（幸書房、刈米孝夫著、昭和55年9月1日発行）に記載されている。本発明においては、好ましい界面活性剤はその使用量において特に限定されず、目的とする界面活性特性が得られる量であればよい。以下に界面活性剤の具体例を記すが、これらに限定されるものではない（ここで、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ はフェニレン基を表わす）。

【0051】また、セルロースアシレートフィルムの上



(17)

31

のいずれかの層に滑り剤を含有させてもよく、その場合は特に最外層が好ましい。用いられる滑り剤としては、例えば、特公昭53-292号公報に開示されているようなポリオルガノシロキサン、米国特許第4、275、146号明細書に開示されているような高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号公報、英国特許第927、446号明細書或いは特開昭55-126238号及び特開昭58-90633号公報に開示されているような高級脂肪酸エステル（炭素数10～24の脂肪酸と炭素数10～24のアルコールのエステル）、そして、  
 10 米国特許第3、933、516号明細書に開示されているような高級脂肪酸金属塩、また、特開昭58-50534に開示されているような、直鎖高級脂肪酸と直鎖高級アルコールのエステル、世界公開90108115、8に開示されているような分岐アルキル基を含む高級脂肪酸-高級アルコールエステル等が知られている。このうちポリオルガノシロキサンとしては、一般的に知られている、ポリジメチルシロキサンポリジエチルシロキサン等のポリアルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のポリアリー  
 20 シロキサンのほかに、特公昭53-292、特公昭55-49294、特開昭60-140341号公報等に表示されるような、C5 以上のアルキル基を持つオルガノポリシロキサン、側鎖にポリオキシアルキレン基を有するアルキルポリシロキサン、側鎖にアルコキシ、ヒドロキシ、水素、カルボキシ、アミノ、メルカプト基を有するようなオルガノポリシロキサン等の変性ポリシロキサンを用いることもできるし、シロキサンユニットを有するブロックコポリマーなどを挙げる  
 30 ことができる。このような化合物の具体例を次に示すが、これらによって制限されるものではない。また、高級脂肪酸及びその誘導体、高級アルコール及びその誘導体としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸の多価アルコールエステル等、また、高級脂肪族アルコール、高級脂肪族アルコールのモノアルキルフォスファイト、ジアルキルフォスファイト、トリアルキルフォスファイト、モノアルキルフォスフェート、ジアルキルフォスフェート、トリアルキルフォスフェート、高級脂肪族のアルキルスルホン酸、そのアミド化合物またはその塩等を用いることができる。このような化合物の具体例を次に示すが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0052】このような滑り剤を用いることにより、引っかけ強度にすぐれ、下塗面ではじき等の発生のない優れたフィルムが得られる。用いる滑り剤の使用量は特に限定されないが、その含有量は0.0005から2g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは0.001～1g/m<sup>2</sup>、特に好ましくは0.002～0.5g/m<sup>2</sup>である。滑り剤の添加層としては、特にこれに限定されるものではないが、バック面の最外層に含有させることが好

32

ましい。上記の滑り剤を含む表面層は、これを適当な有機溶剤に溶解した塗布液を、支持体、またはバック層にその他の層を付与した支持体上に塗布し、乾燥することにより形成できる。また、滑り剤は、塗布液中に分散物の形で添加することもできる。滑り性能は静摩擦係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、接触する相手材質との静摩擦係数を小さいことが好ましく、傷などの防止にも役立つ。その際の相手材質との静摩擦係数も0.3以下  
 10 が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、フィルムや光学フィルムの表裏の静摩擦係数も小さくするほうが好ましい場合が多々有り、その間の静摩擦係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。また、動摩擦係数も0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.15以下が好ましい。また、接触する相手材質との動摩擦係数も0.3以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.15以下が好ましい。また、フィルムや光学フィルムの表裏の動摩擦係数も小さくするほうが好ましい場合が多々有り、その間の動摩擦  
 20 係数0.30以下が好ましく、更には0.25以下、特に0.13以下が好ましい。

【0053】セルロースアシレートフィルムの機能層において、フィルムの易滑性や高湿度下での耐接着性の改良のためにマット剤を使用することが好ましい。その場合、表面の突起物の平均高さが0.005～10μmが好ましく、より好ましくは0.01～5μmである。又、その突起物は表面に多数ある程良いが、必要以上に多いとヘイズとなり問題である。好ましい突起物は突起物の平均高さを有する範囲であれば、例えば球形、不定形マット剤で突起物を形成する場合はその含有量が0.5～600mg/m<sup>2</sup>であり、より好ましいのは1～400mg/m<sup>2</sup>である。この時、使用されるマット剤としては、既述のセルロースアシレートフィルム中に添加される微粒子も利用でき、その組成において特に限定されず、無機物でも有機物でもよく2種類以上の混合物でもよい。マット剤の無機化合物、有機化合物は、例えば、硫酸バリウム、マンガコロイド、二酸化チタン、硫酸ストロンチウムバリウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウムなどの無機物の微粉末があるが、さらに例えば湿式法やケイ酸のゲル化より得られる合成シリカ等の二酸化ケイ素やチタン  
 30 スラッグと硫酸により生成する二酸化チタン（ルチル型やアナターズ型）等が挙げられる。また、粒径の比較的大きい、例えば20μm以上の無機物から粉碎した後、分級（振動ろ過、風力分級など）することによっても得られる。その他、ポリテトラフルオロエチレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブピルメタクリレート、ポリメチルアクリレ  
 50

(18)

33

ート、ポリエチレンカーボネート、アクリルスチレン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリオレフィン系粉末、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、或いはポリ弗化エチレン系樹脂、澱粉等の有機高分子化合物の粉砕分級物もあげられる。あるいは又懸濁重合法で合成した高分子化合物、スプレードライ法あるいは分散法等により球型にした高分子化合物、または無機化合物を用いることができる。

【0054】光学フィルム、或いは偏光板保護フィルムとして使用して偏光板には帯電防止加工、透明ハードコート加工、防眩加工、反射防止加工、易接着加工等を施すことができる。或いは配向膜を形成して液晶層を設け、光学補償機能を付与することもできる。これらの詳細は特開2000-352620号公報に記載の技術を応用でき、以下に記載する。帯電防止加工とは、樹脂フィルムの取扱の際に、この樹脂フィルムが帯電するのを防ぐ機能を付与するものであり、具体的には、イオン導電性物質や導電性微粒子を含有する層を設けることによって行う。ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例としてはイオン性高分子化合物を挙げることができる。これらのうち、好ましいのは導電性物質が微粒子状をしており、上記樹脂中にこれらを微分散し添加したものであって、これらに用いられる好ましい導電性物質として、金属酸化物やこれらの複合酸化物からなる導電性微粒子及び特開平9-203810号公報に記載されているようなアイオネン導電性ポリマー或いは分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマー粒子などを含有することが望ましい。好ましい粒径としては5nm～10μmの範囲であり、更に好ましい範囲は用いられる微粒子の種類に依存する。

【0055】導電性微粒子である金属酸化物の例としては、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO<sub>2</sub>及びSnO<sub>2</sub>が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO<sub>2</sub>に対してはNb、Ta等の添加、又SnO<sub>2</sub>に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01～25mol%の範囲が好ましいが、0.1～15mol%の範囲が特に好ましい。更にまた、有機電子導電性有機化合物も利用できる。例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリフオスフェンなどである。これらは、酸供与材としてポリスチレンスルホン酸、過塩素酸などとのコンプレックスで好ましく用いられる。

【0056】光学フィルムには、透明ハードコート層を設けることができる。透明ハードコート層としては活性

34

線硬化性樹脂或いは熱硬化樹脂が好ましく用いられる。活性線硬化性樹脂層とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂を主たる成分とする層をいう。活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的なものとして挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化する樹脂でもよい。紫外線硬化性樹脂としては、例えば、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂、又は紫外線硬化型エポキシ樹脂等を挙げることができる。紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることができ、例えば特開昭59-151110号公報に記載されている。

【0057】光学フィルムには、反射防止層を設けることもできる。反射防止層の構成としては、単層、多層等各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。構成の例としては、透明基材側から高屈折率層／低屈折率層の2層の順から構成されたものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（透明基材或いはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、更に多くの反射防止層を積層するものも提案されている。中でも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層／中屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。基材面に（中屈折層を設ける場合もある）高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長に対しある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は分光反射率の測定より計算して算出し得る。本発明の光学フィルムには、カール防止加工を施すこともできる。カール防止加工とは、これを施した面を内側にして丸まろうとする機能を付与するものであるが、この加工を施すことによって、透明樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工をして、両面に異なる程度・種類の表面加工を施した際に、その面を内側にしてカールしようとするのを防止する働きをするものである。カール防止層は基材の防眩層又は反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を塗設する場合もあり、又逆面に

(19)

35

カール防止加工を塗設するような態様が挙げられる。

【0058】以上の方法により作製されたセルロースアシレートフィルムの物理特性について、さらに詳細に記載する。本発明の光学フィルムを偏光板保護フィルムとした場合、該保護フィルムの厚さは5～500 $\mu\text{m}$ が好ましい。更に20～300 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に30～150 $\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。本発明において、上記のようにして製膜されたセルロースアシレートフィルムの面内方向におけるレターデーション $R_e$ は、特に500nm未満であることが好ましく、300nm未満であることが好ましく、200nm未満であることが更に好ましく、100nm以下であることが更に好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。場合より10nm以下であることが特に好ましく5nmであることが更に好ましい。また、本発明のセルロースアシレートフィルムの $R_{th}$ は100 $\mu\text{m}$ 当たり、0nm～600nmであり、さらには0nm～400nmで用いられる。特に0nm～250nmで用いることが好ましい。本発明の光学フィルムの製膜方向（長手方向に相当する）と、フィルムの遅相軸とのなす角度 $\theta$ （ここでは $\theta_1$ ）が $0^\circ$ 、 $+90^\circ$ もしくは $-90^\circ$ に近いほど好ましい。ただし、 $\theta_1$ は製膜方向と遅相軸とがなす狭い角度であり、 $+90^\circ \sim -90^\circ$ の範囲である。特に偏光板保護フィルムとして用いる場合に、得られる偏光板の偏光度向上に寄与する。ここで遅相軸とはフィルム面内の屈折率が最も高くなる方向である。

【0059】上記のようにして製膜されたセルロースアシレートフィルムを10.5℃、5時間という条件下での縦及び横の寸法収縮率が $\pm 0.1\%$ 以下であることが好ましい。又セルロースアシレートフィルムの80 $\mu\text{m}$ 換算でのヘイズが0.6%以下であることが好ましく、特にそのヘイズ値が0.5%以下のものが好ましく、更に好ましくは0.1%以下である。尚、ヘイズ値の下限は特に限定されるものではない。又、本発明の光学フィルムの引き裂き強度は10g以上であることが好ましく12g以上であることがより好ましく、15g以上であることが更に好ましく、18g以上であることが更に好ましく、20g以上であることが更に好ましく、22g以上であることが更に好ましい。又セルロースアシレートフィルムの引っ張り強度が50N/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましく、又弾性率が3kN/mm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。又セルロースアシレートフィルムの動摩擦係数が0.40以下であることが好ましく、更に好ましくは0.35以下である。本発明の光学フィルムは寸度安定性に優れ、80℃、90%RHで12時間放置した場合における寸法収縮率が $\pm 0.5\%$ 未満であり、更に好ましくは0.3%未満であり、更に好ましくは0.1%未満であり、更に好ましくは0.08%未満であり、更に好ましくは0.06%未満であり、更に好まし

36

くは0.04%未満である。

【0060】作製されたセルロースアシレートフィルムは、光学フィルムとして用いられる。光学フィルムでは、特に偏光板保護フィルムとして有用である。偏光板保護フィルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られたセルロースアシレートフィルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフィルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号および特開平6-118232号の各公報に記載されているような易接着加工を施してもよい。保護フィルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フィルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフィルムを、反対面にセパレートフィルムを貼合して構成される。プロテクトフィルム及びセパレートフィルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフィルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セパレートフィルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

【0061】本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な用途で用いることができ、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。セルロースアシレートフィルムを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子（後述）の透過軸と、セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸とをどのような角度で配置しても構わない。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層（下塗

(20)

37

り層)を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に $50\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ の厚さを有する。光学補償シートは複屈折性を有し、液晶表示装置の表示画面の着色を取り除いたり、視野角特性を改善したりする目的で用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。さらに反射防止層、防眩性層、 $\lambda/4$ 層や2軸延伸セルロースアシレートフィルムとして機能を付与してもよい。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、本発明のセルロースアシレートフィルムと、それとは(正/負の関係が)逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本発明のフィルムの好ましい厚さと同じである。

【0062】本発明のセルロースアシレートフィルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Super Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。セルロースアシレートフィルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。セルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号、および特開平9-26572号の各公報に記載がある。また、モリ (Mori) 他の論文 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) p. 143や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) p. 1068) に記載がある。本発明のセルロースアシレートフィルムを、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が $90\sim 360$ 度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性 ( $\Delta n$ ) とセルギャップ ( $d$ ) との積 ( $\Delta n d$ ) が $300\sim 1500\text{nm}$ の範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開2000-105316号公報に記載がある。

38

【0063】セルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートのReレータレーション値を0乃至 $150\text{nm}$ とし、Rthレータレーション値を $70$ 乃至 $400\text{nm}$ とすることが好ましい。Reレータレーション値は、 $20$ 乃至 $70\text{nm}$ であることが更に好ましい。VA型液晶表示装置に二枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムのRthレータレーション値は $70$ 乃至 $250\text{nm}$ であることが好ましい。VA型液晶表示装置に一枚の光学的異方性ポリマーフィルムを使用する場合、フィルムのRthレータレーション値は $150$ 乃至 $400\text{nm}$ であることが好ましい。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。セルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レータレーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平9-197397号公報に記載がある。また、モリ (Mori) 他の論文 (Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) p. 2837) に記載がある。

【0064】セルロースアシレートフィルムは、TN型、STN型、HAN型、GH (Guest-Host) 型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。TN型反射型液晶表示装置については、特開平10-123478号、WO9848320号、特許第3022477号の各公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、WO00-65384号に記載がある。セルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、クメ (Kume) 他の論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。

50 【0065】

(21)

39

## 【実施例】【実施例1】

## (1-1) セルロースアシレート溶液の作製

攪拌羽根を有する100Lのステンレス性溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌・分散しつつ、第1表に記載のセルロースアシレート粉体（フレーク）を徐々に添加し、全体が40kgになるように仕込んだ。なお、溶媒である酢酸メチルとブタノール、アセトン、メタノール、エタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。まず、セルローストリアセテートの粉末は、分散タンクに粉体を投入されタンク内を1300Paに減圧し、攪拌剪断速度を最初は15m/sec（剪断応力 $5 \times 104 \text{ kgf/m/sec}^2$ ）の周速で攪拌するディゾルバタイプの偏芯攪拌軸および、中心軸にアンカー翼を有して周速1m/sec（剪断応力 $1 \times 104 \text{ kgf/m/sec}^2$ ）で攪拌する条件下で30分間分散した。分散の開始温度は25℃であり、最終到達温度は48℃となった。分散終了後、高速攪拌は停止し、アンカー翼の周速を0.5m/secとしてさらに100分間攪拌し、セルローストリアセレートフレークを膨潤させた。膨潤終了までは窒素ガスでタンク内を0.12MPaになるように加圧した。この際のタンク内の酸素濃度は2vol%未満であり防爆上で問題のない状態を保った。またドープ中の水分量は0.2質量%以下であることを確認した。セルロースアシレート（第1表に記載、20質量部）、酢酸メチル（58質量部）、アセトン（5質量部）、メタノール（5質量部）、エタノール（5質量部）、ブタノール（5質量部）、可塑剤A（ジトリメチロールプロパンテトラアセテート）（1.2質量部）、可塑剤B（トリフェニルフォスフェート）（1.2質量部）、UV剤a（2,4-ビス（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1,3,5-トリアジン）（0.2質量部）、UV剤b（2（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール）（0.2質量部）、UV剤c（2（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロルベンゾトリアゾール）（0.2質量部）、C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-P(=O)(OK)<sub>2</sub>（剥離剤）（0.02質量部）、クエン酸ジ（ブトキシトリエチレングリコール）エステル（剥離剤）（0.02質量部）、微粒子（二酸化ケイ素（粒径20nm）、モース硬度 約7）（0.05質量部）の素材を用いた。なお、ここで使用した主溶媒である酢酸メチルは、溶解性パラメーターは19.6であり、併用されるアセトンは溶解性パラメーターは20.3であり、本発明の好ましい溶媒の範囲の溶媒である。

【0066】

【表1】

40

第1表 材料No	セルロースアシレート														耐折 強度		
	2,3位置換基				6位置換基				全置換度 (SA+ SB)	SBの 全置換度	全置換度 の6位の 置換率	全SB に占める6位のSB 率	重合 度	溶液 安定 性		フィルム 面状	フィルム の耐 湿熱 性
	SA		SB		SA		SB										
	置換度	種類	置換度	種類	置換度	種類	置換度	種類									
	置換度	種類	置換度	種類	置換度	種類	置換度	種類									
原料101(本発明)	1.8	7位フェニル	0.08	0.9	7位フェニル	0.08	2.85	0.15	33.7	40.0	302	A	A	A	A	150	
原料102(本発明)	1.88	7位フェニル	0.23	0.73	7位フェニル	0.15	2.79	0.38	31.5	39.5	294	A	A	A	A	135	
原料103(本発明)	1.91	7位フェニル	0.42	0.57	7位フェニル	0.33	2.93	0.75	30.7	44.0	290	A	A	A	A	140	
原料104(本発明)	1.93	7位フェニル	0.05	0.83	7位フェニル	0.06	2.87	0.11	31.0	54.5	315	A	A	A	A	160	
原料105(本発明)	1.87	7位フェニル	0.08	0.82	7位フェニル	0.08	2.85	0.16	31.6	50.0	367	A	A	A	A	145	
原料106(本発明)	1.56	7位フェニル	0.34	0.74	7位フェニル	0.18	2.82	0.52	32.6	34.6	289	A	A	A	A	150	
原料107(本発明)	1.79	ハロゲン	0.07	0.6	ハロゲン	0.31	2.77	0.38	32.9	81.6	311	A	A	A	A	145	
原料108(本発明)	1.75	ベンジル	0.1	0.77	ベンジル	0.12	2.74	0.22	32.5	54.5	318	B	B	A	A	160	
原料109(本発明)	1.78	7位フェニル +7位フェニル +7位フェニル	0.08	0.88	7位フェニル +7位フェニル +7位フェニル	0.04	2.78	0.12	33.1	33.3	294	A	A	A	A	150	
原料110(比較)	1.91	—	0	0.88	—	0	2.78	0	31.54	—	301	C	C	B	B	105	
原料111(比較)	1.88	7位フェニル	0.04	0.88	7位フェニル	0.03	2.83	0.07	32.16	42.9	325	C	B	A	A	140	
原料112(比較)	1.24	7位フェニル	0.67	0.56	7位フェニル	0.33	2.8	1	31.79	33.0	283	C	C	A	A	180	
原料113(比較)	1.34	7位フェニル	0.25	0.78	7位フェニル	0.12	2.49	0.37	36.14	32.4	296	A	C	B	D	90	
原料114(比較)	1.85	7位フェニル	0.14	0.92	7位フェニル	0.07	2.98	0.21	33.22	33.3	319	D	D	D	A	185	
原料115(比較)	1.6	7位フェニル	0.24	0.8	7位フェニル	0.07	2.71	0.31	32.1	22.6	308	B	B	C	A	150	

## 【0067】(1-2) 溶解・濾過工程

膨潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリー一押し出し機へ送液した。このときのスクリー一1次圧は0.55MPaであった。スクリー一は、冷媒を流通させるジャケットつきで、冷媒は3M社製フロリナートFC-77を用いて-80℃で送液した。冷媒は直立式冷凍機によって冷却した。ジャケット内平均流速は2m/secとし、スクリー一内部での溶液平均滞留時間は35秒であった。スクリー一を出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により50℃まで加熱され、さらに2MPaの加圧下で160℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。さらに120℃まで温度を下げて公称孔径10μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は1.5MPa、2次圧は1.2MPaとした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管はハステロイ合金製であり耐

(22)

41

食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

#### 【0068】(1-3) 濃縮・濾過

このようにして得られたドーブを120℃で常圧のタンク内でフラッシュさせて、蒸発した溶剤を凝縮器で回収分離した。フラッシュ後のドーブの固形分濃度は、22質量%となった。なお、凝縮された溶剤は仕込み工程の溶剤として再利用すべく回収工程に回された(回収は蒸留工程と脱水工程などにより実施されるものである)。フラッシュタンクには中心軸にアンカー翼を有して周速0.5m/secで攪拌して脱泡を行った。タンク内のドーブの温度は53℃であり、タンク内の平均滞留時間は50分であった。このドーブを採集して50℃で測定した剪断粘度は剪断速度0.1(s<sup>-1</sup>)で55(Pa·s)であった。つぎに、このドーブは弱い超音波照射することで泡抜きを実施した。脱泡したドーブは1.5MPaに加圧した状態で、最初公称孔径5μmの焼結金属フィルターを通過させ、ついで同じく2.5μmの焼結金属フィルターを通過させた。それぞれの1次圧、1.5、1.2であり、2次圧はそれぞれ1.0、0.8MPaであった。濾過後のドーブの温度は50℃に調整して2000リットルのステンレス製のストックタンク内に貯蔵した。ストックタンクは中心軸にアンカー翼を有して周速0.3m/secで常時攪拌された。

#### 【0069】(1-4) 流延工程

続いてストックタンク内のドーブは、1次増圧用のギアポンプで高精度ギアポンプの1次側圧力が0.8MPaになるようにインバーターモーターによりフィードバック制御を行った。高精度ギアポンプは容積効率99.2%、吐出量の変動率0.5%以下の性能であった。また、吐出圧力は1.5MPaであった。流延ダイは、幅が1.0mであり共流延用に調整したフィードブロックを装備して、主流のほかに両面にそれぞれ積層して3層構造のフィルムを成形できるようにした装置を用いた。そして、完成したセルロースアシレート膜の膜厚がそれぞれ5μm、70μm、5μmとなるように、それぞれのダイ突出口のセルロースアシレートドーブの流量を調整し、乾燥膜厚80μmのセルロースアシレートフィルムを作製した。外層に供給するドーブはストックタンクより取り出し、静止型混合器を介して添加剤(微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)0.1質量部と酢酸メチル1質量部からなる混合物)を混合し、所定の流量になるように1次増圧ギアポンプ、高精度ギアポンプを用いてフィードブロックに供給した。またUV剤c(2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール約0.1質量部)については、UV吸収分析装置により配管内のUV吸収剤濃度を測定し、その結果に基づいてUV剤cを添加液の流量を調整し所定のUV吸収性能を実現した。

【0070】ダイ、フィードブロック、配管はすべて5

42

0℃に保温した。ダイはコートハンガータイプのダイであり、厚み調整ボルトが20mmピッチに設けられており、ヒートボルトによる自動厚み調整機構を具備しているものを使用した。このヒートボルトは予め設定したプログラムにより高精度ギアポンプの送液量に応じたプロファイルを設定することもでき、製膜工程内に設置した赤外線厚み計のプロファイルに基づいた調整プログラムによってフィードバック制御も可能な性能を有するものである。流延エッジ部20mmを除いたフィルムで50mm離れた任意の2点の厚み差は1μm以内であり、幅方向厚みの最大最小値の差は3μm/m以下となるように調整した。また、各層の平均厚み精度は両外層が±2%以下、主流が±1%以下に制御され、全体厚みは±1.5%以下に調整した。ダイの1次側には減圧するためのチャンバーを設置した。この減圧チャンバーの減圧度は流延ビードの前後で1~1000mPaの圧力差を印加できるようになっていて、流延ダイスピードに応じて調整が可能なものである。その際に、ビードの長さが5~40mmになるような圧力差に設定した。またチャンバーの温度は流延部周囲のガスの凝縮温度よりも高く設定できる機構を具備したものであった。

#### 【0071】(1-5) 流延ダイ

ここで、ダイの材質は析出硬化型のステンレス鋼であり、熱膨張率が $2 \times 10^{-5}$  (°C<sup>-1</sup>)以下の素材であり、電解質水溶液での強制腐食試験でSUS316と略同等の耐腐食性を有する素材を使用した。また、メチレンクロライド、メタノール、水の混合液に3ヶ月浸漬しても気液界面にピittingが生じない耐腐食性を有する素材を使用した。さらに、製造後1ヶ月以上経時したものを研削加工することとし、セルロースアシレートの面状の一定化を保った。流延ダイおよびフィードブロックの接液面の仕上げ精度は表面粗さが1μm以下、真直度はいずれの方向にも1μm/m以下であり、スリットのクリアランスは自動調整により0.5~3.5mmまで調整可能であった。ダイリップ先端の接液部の角部分について、Rはスリット全巾に亘り50μm以下になるように加工した。ダイ内部での剪断速度は1~5000(1/sec)の範囲であった。さらにダイのスリット端には流出するドーブが、局所的に乾燥固化することを防止するために、ドーブを可溶化する溶剤である酢酸メチルをビード端部とスリットの気液界面に片側で0.5ml/分で供給した。この液を供給するポンプの脈動率は5%以下であった。

#### 【0072】(1-6) 金属支持体

続いて、ダイから突出された3層共流延用のドーブは、支持体として幅2.1mで長さが15mのステンレス製のエンドレスバンドを利用した。そして、バンドの厚みは1.5mmであり、表面粗さは0.05μm以下になるように研磨したものをを使用した。材質はSUS316製であり、十分な耐腐食性と強度を有するものとした。

(23)

43

バンドの全体の厚みムラは0.5%以下であった。バンドは2個のドラムにより駆動するタイプを用い、その際のバンドのテンションは15トン/mに調整し、バンドとドラムとの相対速度差が0.01m/分以下となるものであった。また、バンド駆動の速度変動は0.5%以下であった。また1回転の巾方向の蛇行は1.5mm以下に制限するようにバンドに両端位置を検出して制御した。また、流延ダイ直下における支持体表面のドラム回転に伴う上下方向の位置変動は200 $\mu$ m以下にした。バンド巾に対して流延巾の比率は89%である。流延部のドラムは支持体を冷却するように内部に冷媒を循環させる設備を有している。また、他方のドラムが乾燥のための熱を供給するために熱媒体が通水できるものである。それぞれの熱媒の温度は10℃と50℃とした。この際流延直前の支持体中央部の表面温度は30℃であった。両端の温度差は6℃以下であった。ドラムからバンドへの総括伝熱係数は500 kcal/m<sup>2</sup>・hr・℃になるように熱媒の流量を調整した。なお、ドラムを直接流延支持体とすることも可能なものであり、この場合には回転ムラが0.2mm以下の精度で回転させた。ドラムにおいても表面の平均粗さは0.01 $\mu$ m以下であり、クロム鍍金処理により十分な硬度と耐久性を有したものである。ドラム、バンドのいずれにおいても表面欠陥はあってはならないものであり、50 $\mu$ m以上のピンホールは皆無であり、10～50 $\mu$ mのピンホールは1個/m<sup>2</sup>以下、10 $\mu$ m以下のピンホールは2個/m<sup>2</sup>以下である支持体を使用した。

#### 【0073】(1-7) 流延乾燥

バンド上に流延されたドープは、最初に平行流の乾燥風を送り乾燥した。乾燥する際の乾燥風からのドープへの総括伝熱係数は24 kcal/m<sup>2</sup>・hr・℃であった。乾燥風の温度はバンド上部で140℃、下部で100℃とした。それぞれのガスの飽和温度は-10℃および-6℃であった。支持体上での乾燥雰囲気における酸素濃度は5vol%に保持した。流延後5秒間は遮風装置により乾燥風が直接ドープに当たらないようにして流延ダイ直近の静圧変動を1mPa以下に抑制した。ドープ中の溶剤比率が乾量基準で150質量%になった時点で流延支持体からフィルムとして剥離した。この時の剥離テンションは10kgf/mであり、支持体速度に対して剥ぎ取り速度は1.15倍に設定した。また、剥ぎ取ったフィルムの表面温度は30℃であった。支持体上での乾燥速度は平均60質量%乾量基準溶剤/分であった。乾燥して発生した溶剤ガスは凝縮装置に導かれ、-10℃で液化し、回収して仕込み用の溶剤として再利用した。溶剤を除去された乾燥風は再度加熱して乾燥風として再利用された。その際に、溶剤に含まれる水分量を0.15%以下に調整して再使用した。

【0074】(1-8) テンター搬送・乾燥工程条件  
剥ぎ取られたフィルムは、クリップを有したテンターで

44

両端を固定されながら乾燥ゾーン内を搬送され、乾燥風により乾燥した。テンターの駆動はチェーンで行い、そのスプロケットの速度変動は0.5%以下であった。また、乾燥風温度は140℃であり、乾燥風からの総括伝熱係数は70 kcal/m<sup>2</sup>・hr・℃であった。乾燥風のガス組成は-30℃の飽和ガス濃度とした。テンター内での平均乾燥速度は120質量%乾量基準溶剤/分であった。テンターの出口ではフィルム内の残留溶剤の量は15質量%以下であった。テンター内では搬送しつつ幅方向に延伸も行った。テンター入り口より出口に至る延伸率は5%とした。テンター内の延伸率はテンター噛み込み部から10mm以上離れた部分における実質延伸率の差異が10%以下であり、かつ20mm離れた任意の2点の延伸率の差異は5%以下であった。ベース端のうちテンターで固定している長さの比率は70%とした。また、テンタークリップの温度は50℃を超えないように冷却しつつ搬送した。テンター部分で蒸発した溶剤は-30℃の温度で凝縮させ液化して回収した。溶剤に含まれる水分量を0.15質量%以下に調整して再使用した。テンター出口から30秒以内に両端の耳切りを行った。ロータリーカッターにより両側50mmの耳をカットし、カットした耳はカッターブローアによりクラッシャーに風送されて平均80mm<sup>2</sup>程度のチップに粉碎した。このチップは再度仕込み原料としてセルロースアシレートフレックと共に仕込み工程で原料として利用した。テンター部の乾燥雰囲気における酸素濃度は5vol%に保持した。

#### 【0075】(1-9) 後乾燥工程条件

前述した方法で得られた耳切り後のセルロースアシレートフィルムは、ローラー搬送ゾーンで高温乾燥した。この時、フィルム表面温度を最高140℃としてローラー搬送テンションは2kgf/mm<sup>2</sup>として、最終的に残留溶剤量が0.3質量%になるまでの約10分間、乾燥した。該ローラーのラップ角度は、90度および180度を用いた。該ローラーの材質はアルミ製であり、表面にはハードクロム鍍金を施した。ロールの表面形状はフラットなものとブラストによりマット化加工したものとを用いた。ローラーの回転による振れは全て50 $\mu$ m以下であった。また、テンション1.0kgf/mm<sup>2</sup>でのローラー撓みは0.5mm以下となるように選定した。搬送中のフィルム帯電率は、常時1.5kV以下になるように工程中に強制除電装置(除電バー)を設置した。乾燥風に含まれる溶剤ガスは吸着剤を用いて吸着回収除去した。吸着剤はシリカゲルおよび活性炭であり、脱着は乾燥窒素を用いて行った。回収した溶剤は水分量0.15質量%以下に調整して仕込み溶剤として再利用する。乾燥風には溶剤ガスの他、可塑剤、UV吸収剤、その他の高沸点物がふくまれるので冷却除去する冷却器およびプレアドソーバーでこれらを除去して再製循環使用した。そして、最終的に屋外排出ガス中のVOCは1



(24)

45

0 ppm以下となるよう、吸脱着条件を設定した。また、全蒸発溶剤の内凝縮法で回収する溶剤量は90質量%であり、残りの大部分は吸着回収により回収した。

【0076】(1-10) 後処理、巻取り条件  
乾燥後のセルロースアシレートフィルムは、30℃以下に冷却して両端30mmの耳切りを行いさらにフィルムの両端にナーリングを行った。ナーリングは片側からエンボス加工を行うことで付与し、ナーリングする巾は10mmであり、最大高さは平均厚みよりも平均5μm高くなるように押し圧を設定した。ナーリングの直前のフィルム温度は150℃であり、ナーリング直後の温度は80℃以下に調整して実施した。このようにして得られたセルロースアシレートフィルム試料101(厚さ80μm)の最終巾は、80mmとなった。巻き芯の径は180mm巻き始めテンションは2.0kgf/mm<sup>2</sup>であり、巻き終わりが0.8kgf/mm<sup>2</sup>になるように長手方向に徐々にテンションを増加させるテンションパターンとした。巻き取り時のフィルムの温度は25℃、含水量は0.8質量%、残留溶剤量は0.25質量%であった。全工程を通して平均乾燥速度は20質量%乾量基準溶剤/分であった。ロール外観も良好であった。さらにロール内においても接着も認められなかった。

【0077】(1-11) 評価と結果

(1) 溶液の安定性

(1-3) で得られたろ過、濃縮後のドープを採取し、5時間25℃で放置しその後40℃で静置保存したまま観察し以下のA、B、C、Dの4段階に評価した。

A: 20日間経時でも透明性と液均一性を示す。

B: 10日間経時まで透明性と液均一性を保持しているが、20日で少し白濁が見られる。

C: 液作製終了時では透明性と均一な液であるが、一日経時するとゲル化し不均一な液となる。

D: 液は膨潤・溶解が見られず不透明性で不均一な溶液状態である。

【0078】(2) フィルム面状

フィルムを偏光顕微鏡で50倍に拡大して観察し、その面状を以下の如く評価した。

A: フィルム表面は平滑である。

B: フィルム表面は平滑であるが、少し異物が見られる。

C: フィルム表面に弱い凹凸が見られ、異物の存在がはっきり観察される。

D: フィルムに凹凸が見られ、異物が多数見られる。

【0079】(3) フィルムの耐湿熱性

試料1gを折り畳んで15ml容量のガラス瓶に入れ、温度60℃、相対湿度100%条件下で経時して40日後に取り出した。フィルムの状態を目視で確認し、以下の判定をした。

A: 特に異常が認められない。

B: かすかな分解臭が認められる。

46

C: かなりな分解臭が認められる。

D: 分解臭と分解による形状の変化が認められる。

【0080】(4) 耐折強度

試料120mm×120mmを、23℃、65%RHで2時間調湿し、ISO8776-1988に従って折り曲げによって切断するまでの往復回数を測定した。

【0081】得られたセルロースアシレートフィルムである本発明の試料101~109は、溶液の安定性、フィルム面状もA、フィルムの耐湿熱性及びフィルムの耐折強度が、すべて優れたものであった。一方、炭素数3~22のアシル基をまったく含まない比較試料110、炭素数3~22のアシル基の少ない比較試料111、炭素数3~22のアシル基の多すぎる比較試料112、全置換基の少ない比較試料113、全置換基の多すぎる比較試料114及び6位アシル基の少ない比較試料115は、溶液の安定性、フィルム面状もA、フィルムの耐湿熱性及びフィルムの耐折強度の点ですべてを満足するものではなかった。なお、得られた本発明の試料101~109はすべて残存酢酸量は0.03質量%以下であり、Caを0.05質量%、Mgを0.01質量%前後含有し、厚さは全領域に渡り80μm±1.5μmであった。また本発明の試料は、すべてヘイズが0.4%以下であり、透明度も92%以上であり、Reは10nm以下、Rthは50nm以下であった。また本発明の試料101~109の含水率は、25℃、60%RHにおいては2.5質量%以下であり、残留溶媒量は0.3質量%であった。さらに、本発明の試料101~109に用いたセルロースアシレートは、そのTgは80~170℃であり、その形態は0.1~5mmの粒子が90質量%以上であり、本発明の好ましい範囲であった。

【0082】[実施例2]

(2-1) セルロースアシレート溶液の作製

攪拌羽根を有する100Lのステンレス製溶解タンクに、下記の溶媒混合溶液によく攪拌・分散しつつ、セルロースアシレート粉体(フレーク)を徐々に添加し、全体が40kgになるように仕込んだ。なお、溶媒であるメチレンクロライド、メタノール、エタノール及びブタノールは、すべてその含水率が0.2質量%以下のものを利用した。まず、セルロースアシレートの粉末は、分散タンクに粉体を投入されタンク内を1300Paに減圧し、攪拌剪断速度を最初は15m/secの周速で攪拌するディゾルバタイプの偏芯攪拌軸および、中心軸にアンカー翼を有して周速1m/secで攪拌する条件下で30分間分散した。分散の開始温度は20℃であり、最終到達温度は35℃となるように外部から冷却をした。分散終了後、高速攪拌は停止し、アンカー翼の周速を0.5m/secとしてさらに100分間攪拌し、セルローストリアセートフレークを膨潤させた。ドープ中の水分量は0.1質量%であることを確認した。

【0083】(溶媒混合溶液) セルロースアシレート



(25)

47

(実施例1の試料101に用いたセルロースアシレート) 20質量部、メチレンクロライド63質量部、メタノール5質量部、エタノール5質量部、ブタノール5質量部、可塑剤A (ジペンタエリスリトールヘキサアセテート) 1.2質量部、可塑剤B (トリフェニルフォスフェート) 1.2質量部、UV剤a (2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン) 0.2質量部、UV剤b (2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール) 0.2質量部、UV剤c (2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール) 0.2質量部、 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2OP(=O)(OK)$  20.4質量部、酒石酸0.05質量部、微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)、モース硬度 約7) 0.05質量部

#### 【0084】(2-2) 溶解・濾過工程

膨潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリュ-押し出し機へ送液した。このときのスクリュ-1次圧は0.5MPaであった。スクリュ-は、30℃の水を用いて通水した。ジャケット内平均流速は2m/secとし、スクリュ-内部での溶液平均滞留時間は35秒であった。スクリュ-を出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により35℃まで加熱され、さらに1.1MPaの加圧下で110℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。そして実施例1と同一のろ過を実施した。すなわち、公称孔径10μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は1.5MPa、2次圧は1.2MPaとした。高温に曝されるフィルター、ハウジングおよび配管はハステロイ合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

#### 【0085】(2-3) 濃縮・濾過

このようにして得られたドープを110℃で常圧のタンク内でフラッシュさせて、蒸発した溶剤を凝縮器で回収分離した。フラッシュ後のドープの固形分濃度は、22.5質量%となった。なお、凝縮された溶剤は仕込み工程の溶剤として再利用すべく回収工程に回された(回収は蒸留工程と脱水工程などにより実施されるものである)。フラッシュタンクには中心軸にアンカー翼を有して周速0.5m/secで攪拌して脱泡を行った。タンク内のドープの温度は35℃であり、タンク内の平均滞留時間は50分であった。このドープを採集して35℃で測定した剪断粘度は剪断速度0.1(sec<sup>-1</sup>)で39(Pa·s)であった。つぎに、このドープは弱い超音波照射することで泡抜きを実施した。脱泡したドープは1.5MPaに加圧した状態で、最初公称孔径5μmの焼結金属フィルターを通過させ、ついで同じく2.5

48

μmの焼結金属フィルターを通過させた。それぞれの1次圧、1.5、1.2であり、2次圧はそれぞれ1.0、0.8MPaであった。濾過後のドープの温度は35℃に調整して2000リットルのステンレス製のストックタンク内に貯蔵した。ストックタンクは中心軸にアンカー翼を有して周速0.3m/secで常時攪拌された。

#### 【0086】(2-4) 流延

実施例1の(1-4)流延において配管温度を50℃から35℃に変更する以外は、実施例(1-4)と全く同様に流延した。なお、厚さは80μmとした。

#### 【0087】(2-5) 流延ダイ

実施例1の試料101の(1-5)流延と全く同様の流延ダイを用いた。

#### 【0088】(2-6) 流延支持体

実施例1の試料101の(1-6)流延支持体と全く同様の流延支持体を用いた。

#### 【0089】(2-7) 流延乾燥

実施例1の試料101の(1-7)流延乾燥と全く同様に実施した。

#### 【0090】(2-8) テンター搬送・乾燥工程条件

実施例1の試料101の(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件と全く同様に実施した。

#### 【0091】(2-9) 後乾燥工程条件

実施例1の試料101の(1-9)後乾燥工程条件と全く同様に実施した。

#### 【0092】(2-10) 後処理、巻取り条件

実施例1の試料101の(1-10)後処理、巻取り条件と全く同様に実施した。得られたセルローストリアセートフィルムを試料201とした。

#### 【0093】(2-11) 評価と結果

本発明の試料201は、溶液の安定性B、フィルム面状もB、フィルムの耐湿熱性はA、及びフィルムの耐折強度125であり、実施例1の試料101より若干劣るものの、製造およびフィルム品質においては実用上大きな問題ではなかった。なお、得られた本発明の試料201は残存酢酸量は0.3質量%以下であり、Caを0.05質量%、Mgを0.01質量%前後含有し、厚さは全領域に渡り80μm±1.5μmであった。またヘイズは0.4%以下であり、透明度も92%以上であり、Reは10nm以下、Rthは50nm以下であり、その含水率は25℃、60%RHにおいては2.5質量%以下であり、残留溶媒量は0.3質量%であった。さらに、その形態は0.1~5mmの粒子が90質量%以上であり、本発明の好ましい範囲であった。以上のごとく、本発明ではメチレンクロライドを用いて作製したセルロースアシレートは、その特性において本発明の好ましい非塩素系有機溶媒とほぼ同等であった。しかし、ロールを保管している密閉された倉庫の臭気を確認したところ、メチレンクロライドの臭気をはっきりと確認さ

(26)

49

れ、その環境保全性を考慮すると好ましくないものと言える。但し、大量に保管されたセルローストリアセテートフィルムについての特殊なケースであり、その保管条件を十分注意し、ガスを回収することで問題を回避することは可能である。

【0094】【実施例3】実施例1の試料101の(1-1)において、酢酸メチル、アセトン、メタノール、エタノール、ブタノールを以下に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルローストリアセテートフィルム試料301~306を作製した。試料301~306を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム耐湿、耐折強度であった。数字は質量部を表す。

【0095】試料301：酢酸メチル／アセトン／メタノール／エタノール／プロパノール／ブタノール＝55／10／5／5／3／2

試料302：酢酸メチル／アセトン／エタノール／ブタノール＝55／15／5／5

試料303：酢酸メチル／シクロペンタノン／メタノール／エタノール／ブタノール＝60／10／3／2／5

試料304：酢酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール＝50／10／10／5／5

試料305：アセトン／アセト酢酸メチル／メタノール／エタノール＝55／10／10／5

試料306：1、3ジオキソラン／アセト酢酸メチル／ブタノール＝55／20／5

【0096】【実施例4】実施例1の試料101の(1-2)溶解・ろ過工程を、下記の工程(4-2)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料401を作製した。試料401を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れたフィルム面状、フィルム耐湿熱性、耐折強度を有するセルロースアシレートフィルムであった。

#### 【0097】(4-2)溶解・濾過工程

潤した溶液をタンクからギアポンプを使ってスクリュウ押し出し機へ送液した。このときのスクリュウ1次圧は0.55MPaであった。スクリュウは、シリコンオイルを流通させるジャケットつきで、加熱ヒーターにより200℃で加熱した。ジャケット内平均流速は1m/secとし、スクリュウ内部での溶液平均滞留時間は120秒であった。スクリュウを出たドープは、静止型混合器を挿入したジャケット付き配管により50℃まで加熱され、さらに2MPaの加圧下で130℃まで加熱した。加熱時間は15分であった。さらに120℃まで温度を下げて公称孔径10μmの焼結金属繊維フィルターを通過させた。この際、濾過1次圧は1.5MPa、2次圧は1.2MPaとした。高温に曝されるフィルタ

50

一、ハウジングおよび配管はハステロイ合金製であり耐食性に優れたものを利用し、保温加熱用の熱媒を流通させるためのジャケットを有するものを利用した。

【0098】【実施例5】実施例1の試料101の(1-4)流延工程を、下記の流延工程(5-4)に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料501を作製した。試料501を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れたフィルム面状、フィルム耐湿熱性は共にAであり、耐折強度は95回を有するセルロースアシレートフィルムであった。

#### 【0099】(5-4)流延

続いてストックタンク内のドープは、1次増圧用のギアポンプで高精度ギアポンプの1次側圧力が0.8MPaになるようにインバーターモーターによりフィードバック制御を行った。高精度ギアポンプは容積効率99.2%、吐出量の変動率0.5%以下の性能であった。また、吐出圧力は1.5MPaであった。流延ダイは、幅が0.8mであるフィードブロックを装備した装置を用いた。そして、完成したセルロースアシレートの膜厚が40μmとなるように、ダイ突出口のセルロースアシレートドープの流量を調整した。流延ダイの直前に静止型混合器を介して添加剤(微粒子(二酸化ケイ素(粒径20nm)0.1質量部と酢酸メチル1質量部からなる混合物)を混合し、所定の流量になるように1次増圧ギアポンプ、高精度ギアポンプを用いてフィードブロックに供給した。さらにUV剤c(2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール)0.2質量部を添加した。ダイ、フィードブロック、配管はすべて50℃に保温した。ダイはコートハンガータイプのダイであり、厚み調整ボルトが20mmピッチに設けられており、ヒートボルトによる自動厚み調整機構を具備しているものを使用した。このヒートボルトは予め設定したプログラムにより高精度ギアポンプの送液量に応じたプロファイルを設定することもでき、製膜工程内に設置した赤外線厚み計のプロファイルに基づいた調整プログラムによってフィードバック制御も可能な性能を有するものである。流延エッジ部20mmを除いたフィルムで50mm離れた任意の2点の厚み差は1μm以内であり、幅方向厚みの最大最小値の差は3μm/m以下となるようにに調整した。また、各層の平均厚み精度は両外層が±2%以下、主流が±1%以下に制御され、全体厚みは±1.5%以下に調整した。ダイの1次側には減圧するためのチャンバーを設置した。この減圧チャンバーの減圧度は流延ビードの前後で1~1000MPaの圧力差を印加できるようになっていて、流延ダイスピードに応じて調整が可能なものである。その際に、ビードの長さが5~40mmになるような圧力差に設定した。またチャンバーの温度は流延部周囲のガスの凝縮温度よりも高く設定できる

(27)

51

機構を具備したものであった。

【0100】[実施例6] 実施例1の試料105の(1-6)流延支持体、(1-7)流延乾燥工程を及び(1-8)テンター搬送・乾燥工程条件を、下記の(6-6)流延支持体、(6-7)流延乾燥工程及び(6-8)テンター搬送・乾燥工程条件に変更する以外は、実施例1と全く同様にして本技術のセルロースアシレートフィルム試料601を作製した。試料601を実施例1の評価方法に従って評価したところ、試料101と同様に優れた溶液の安定性、フィルム面状、フィルム耐湿熱性、耐折強度を有するセルロースアシレートフィルムであった。

【0101】(6-6)流延支持体

ダイから突出された3層共流延用のドープは、支持体として直径が2m、幅0.8mの鋼製のドラムを利用し流延された。表面はニッケル鍍金およびハードクロムメッキを行った。ドラムの表面粗さは0.01μm以下になるように研磨したものを使用し、50μm以上のピンホールは皆無であり、10~50μmのピンホールは1個/m<sup>2</sup>以下、10μm以下のピンホールは2個/m<sup>2</sup>以下である支持体を使用した。この時、ドラムの周速度が80m/分となるようにドラムの回転数を設定した。また回転フレは、200μm以下であり、回転ムラは2%以下であった。

【0102】(6-7)流延乾燥

続いて、ドラム上で320°回転して冷却されゲル化したセルローストリアセテートドープは、そのゲル化フィルムとして剥ぎ取られた。また、剥ぎ取ったフィルムの表面温度は0℃であった。この時の剥離テンションは9kgf/mであり、支持体速度に対して剥ぎ取り速度は1.15倍に設定した。

【0103】(6-8)テンター搬送・乾燥工程条件  
剥ぎ取られたフィルムは、ピンクリップを有したテンターで両端を固定されながら乾燥ゾーン内を搬送され、乾燥風により乾燥した。テンターの駆動はチェーンで行い、そのスプロケットの速度変動は0.5%以下であった。支持体上での乾燥速度は平均200質量%乾量基準溶剤/分であった。乾燥風温度は140℃であり、乾燥風からの総括伝熱係数は70Kcal/m<sup>2</sup>・hr・℃であった。乾燥風のガス組成は-30℃の飽和ガス濃度とした。テンター内での平均乾燥速度は120質量%乾量基準溶剤/分であった。テンターの出口ではフィルム内の残留溶剤の量は15質量%以下であった。テンター内では搬送しつつ幅方向に延伸も行った。テンター入り口より出口に至る延伸率は5%とした。テンター内の延伸率はテンター噛み込み部から10mm以上離れた部分における実質延伸率の差異が10%以下であり、かつ20mm離れた任意における2点の延伸率の差異は5%以下であった。ベース端のうちテンターで固定している長さの比率は70%とした。また、テンタークリップの温

52

度は50℃を超えないように冷却しつつ搬送した。テンター部分で蒸発した溶剤は-30℃の温度で凝縮させ液化して回収した。溶剤に含まれる水分量を0.15質量%以下に調整して再使用した。テンター出口から30秒以内に両端の耳切りを行った。ロータリーカッターにより両側50mmの耳をカットし、カットした耳はカッターブローワーによりクラッシャーに風送されて平均80mm<sup>2</sup>程度のチップに粉碎した。このチップは再度仕込み原料としてセルローストリアセテートフレックと共に仕込み工程で原料として利用した。

【0104】[実施例7] PVAフィルム(75μm)をヨウ素1.0g/L、ヨウ化カリウム60.0g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬し、さらにホウ酸80g/Lリットル、ヨウ化カリウム30g/Lリットル、塩化第一鉄10g/Lリットル、50℃の水溶液中にて5.0倍に延伸し、60℃にて5分間乾燥した。その後、PVA(株)クラレ製PVA-117H)4%水溶液を接着剤として用いて、実施例1の本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルム試料109の両面をケン化処理した両面に貼合し、さらに80℃で乾燥して偏光板を得た。ここで、セルロースアシレートフィルム試料109のケン化処理は、1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液(55℃)に2分間浸漬し、30℃の流水で水洗を15秒実施、さらに0.1Nの硫酸水溶液(30℃)にて30秒浸漬、続いて30℃の流水で15秒間水洗し、しかる後に120℃で1分間乾燥して実施した。この偏光板の透過率は44.1%、偏光度は99.96%であった。この偏光板を60℃90%RHにて、24時間放置した後の透過率、44.0%、偏光度は99.96%であった。以上の如く、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムで作製された偏光板は、従来のメチレンクロライドで作製されたセルロースアシレートの特性と全く同様なものであり、問題のないものであった。ここで、偏光板の特性は以下のように測定した。

【0105】(偏光板の透過率) 島津分光光度計UV-3100PCにて、透過率を測定し、10nmおきに求めた分光透過率 $\tau(\lambda)$ から以下の式に従い算出した。式中、 $P(\lambda)$ は標準光C光源の分光分布、 $y(\lambda)$ は2度視野X、Y、Z系に基づく等色関数である。

$$\text{透過率 } T = \int (780-380) P(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

$$\int (780-380) P(\lambda) \cdot y(\lambda) d\lambda$$

【0106】(偏光板の偏光度) 偏光度は、以下の式により算出する。

$$\text{偏光度 } P = ((T_p - T_c) / (T_p + T_c))^{1/2}$$

但し、 $T_p$ は2枚の偏光板の重ね合わせサンプルにおいて、2枚の偏光板の吸収軸を平行に重ね合わせた場合の透過率(%)、 $T_c$ は2枚の偏光板の吸収軸を垂直に重

(28)

53

ね合わせた場合の透過率 (%) である。

【0107】【実施例8】特開平8-94838号公報の実施例1において、三酢酸セルロースフィルムAを本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料103に変更する以外は、特開平8-94838号公報の実施例1と全く同様にして試料801の光学用途の楕円偏光板を作製した。得られた試料の特性は、特開平8-94838号公報と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが特開平8-94838号公報におけるケン化に対しても適用でき有用であることを示すものであった。

54

【0108】【実施例9】特開平8-95030号公報の実施例1において、トリアセチルセルロースを、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムである試料104に変更する以外は、特開平8-95030号公報の実施例1と全く同様にして試料901の光学補償シート及びその液晶表示装置を作製した。得られた試料の特性は、特開平8-94838号公報と同様な特性を有するものであることが認められ、本技術の非塩素系有機溶媒を用いて作製されたセルロースアシレートフィルムが特開平8-95030号公報でも問題なく適用でき有用であることを示すものであった。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

9:00

9:00

C 0 8 L 1:26

C 0 8 L 1:26

F ターム (参考) 2H049 BA02 BA06 BB13 BB33 BB65

BB67 BC09

4F071 AA09 AF35 AH12 BA02 BB02

BC01

4F205 AA01 AB06 AB07 AB11 AB14

AC05 AG01 AG03 GA07 GB02

GB26 GC07 GE22 GE24 GF24